

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, А. Г. Бетехтин, акад. Л. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

ТОМ 114, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
Р. Э. Виноград. О недостаточности метода характеристических показателей в применении к линейным уравнениям	239
С. А. Гельфер. О максимуме конформного радиуса фундаментальной области двоякопериодической группы	241
А. А. Гольдберг. Оценка суммы дефектов мероморфной функции порядка меньше единицы	245
А. Г. Костюченко. О поведении собственных функций самосопряженных операторов	249
Н. Н. Красовский. О периодических решениях дифференциальных уравнений с запаздыванием времени	252
Д. В. Беклемишев. О сильно минимальных поверхностях риманова пространства	256
Ю. Г. Лумисте. О геометрическом строении комплексно-аналитической поверхности V_{2n} в пространстве R_{2N}	259
Г. И. Натансон. К теории приближения функций линейными комбинациями собственных функций задачи Штурма — Лиувилля.	263
И. Р. Шафаревич. О бирациональной эквивалентности эллиптических кривых	267

АЭРОДИНАМИКА

В. В. Струминский. Уравнения трехмерного пограничного слоя в сжимаемом газе для произвольной поверхности	271
--	-----

ФИЗИКА

Л. Д. Розенберг и Л. О. Макаров. О причинах вспучивания поверхности жидкости под действием ультразвука	275
Э. Е. Фрадкин и С. В. Измайлов. О допустимых преобразованиях уравнений для частиц с высшими спинами	277

ГЕОФИЗИКА

С. М. Флейшман. О движении структурных селевых потоков	281
--	-----

БИОФИЗИКА

Н. Ф. Баракина. Влияние рентгеновских лучей на кроветворные органы в условиях защиты животного организма окисью углерода	285
Э. Я. Граевский и М. М. Константинова. Об отсутствии защитного влияния гистотоксической гипоксии при действии ионизирующей радиации	289

В. И. Архаров и Б. С. Борисов. К вопросу о механизме окисления магнетита .	293
И. И. Китайгородский и В. Л. Инденбом. Внутренние напряжения в закаленных стеклах	297
В. Д. Кучин. Зависимость электрической прочности ионных кристаллов от температуры	301
В. В. Солодовников и А. М. Батков. Об оптимальных характеристиках одного класса самонастраивающихся динамических систем с переменными параметрами	304

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

А. Д. Харкевич. Метод приближенной оценки пропускной способности двухзвенной коммутационной системы	308
---	-----

ХИМИЯ

Н. А. Адлова, М. М. Котон, Ю. Н. Панов и Ф. С. Флоринский. О связи между химическим строением карбо- и гетероциклических соединений и их сцинтилляционной активностью	311
Н. И. Башилова и М. Н. Ляшенко. Кристаллографическое исследование сульфатов одновалентного таллия	314
Р. Г. Гребенщиков. Исследование диаграммы состояния системы $RbF - BeF_2$ и ее отношение к системе $BaO - SiO_2$	316
Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман и И. Л. Кнуляц. Аниотропная перегруппировка замещенных перфторпропенов	320
А. Л. Клебанский, И. М. Долгопольский и З. Ф. Доблер. Роль комплексных соединений и катионов комплексобразующих компонентов в реакции полимеризации ацетилена	323
И. К. Корсбицына, И. Г. Жукова, В. А. Куешинова, Н. Н. Гайдамович и Ю. К. Юрьев. Синтез и изомеризация энолацетатов β -фуранидонов	327
И. Н. Назаров, Л. А. Яновская, Б. П. Гусев, С. С. Юфит, В. И. Гунар и В. А. Смит. Синтез метилгептена и метилгептадиена	331
А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перегалола и С. С. Чуранов. Ферроценсульфокислоты	335
А. Ф. Платэ и В. И. Станко. О взаимодействии тетраметил- и пентаметил-димагнийбромидов с Δ^2 -циклопентенилхлоридом	339
З. П. Сытник, Л. Д. Жилина и Э. Б. Лифшиц. О мероцианиновых красителях с электронодонорными заместителями в полиметиновой цепи	343
Р. М. Флид и В. А. Миронов. Кинетика жидкофазного гидробромирования ацетилена в присутствии солей ртути	347
Н. И. Шуйкин и Т. И. Нарышкина. Каталитическая дегидрогенизация циклопентена	351

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. М. Веприк и Г. П. Фаерман. Определение окислительно-восстановительных потенциалов <i>n</i> -оксифенилглицина	354
Г. С. Воздвиженский и А. И. Турашев. Исследование природы локальной пассивности при электролитической полировке меди методом кривых заряджения	358
А. З. Голик и Д. Н. Карликов. О связи коэффициента вязкости со структурой вещества в жидком состоянии	361
А. М. Калинина и Е. А. Порай-Кошиц. К вопросу о существовании метакаолинита и природе экзотермических эффектов глинозема	365
С. И. Кричмар. Нестационарные процессы при анодном растворении меди в ортофосфорной кислоте	369
Б. И. Лосев, И. Е. Эльпинер и А. Н. Мельникова. О процессе галоидирования углей под действием ультразвуковых волн	372

БИОХИМИЯ

Н. П. Воскресенская и Е. Г. Зак. О поглощении кислорода листьями растений в разных участках спектра	375
Ж. А. Медведев. Распределение меченных S^{35} веществ семян фасоли в белках и органах растений нового поколения в течение всего периода их развития	379
М. П. Павлова. О значении полимерного состояния рибонуклеиновой кислоты для обновления белковых комплексов цитоплазматических образований	383

П. Л. Безруков. Об осадках глубоководных океанических впадин Идзу-Бонинской, Марианской и Рюкю	387
С. И. Бенеславский. Карстово-делювиальный тип месторождений бокситов	391
С. Н. Гусева. Новые данные по биостратиграфии верхней части нижнего карбона восточного склона Среднего Урала	394
А. Е. Криволуцкий и М. М. Москвин. Новые данные о миоценовых отложениях в Горном Дагестане	398
А. А. Чумаков и И. В. Гинзбург. Новая редкометалльная геохимическая провинция на Кольском полуострове	400

ИДРОГЕОЛОГИЯ

А. Е. Бабинец. Об особенностях формирования трещинных вод Украинского кристаллического щита	404
Б. И. Куделин. Опыт региональной оценки естественных ресурсов грунтовых вод	407
В. И. Радусев. О минералогическом составе твердой части стока р. Дона	411

ИНЕРАЛОГИЯ

Н. Н. Шишкин. О никелистой разновидности кобальтина	414
---	-----

АЛЕОНТОЛОГИЯ

В. П. Маслов. Новый орган размножения девонского растения	417
---	-----

ИСТОЛОГИЯ

Ю. М. Васильев. Способ обнаружения и характеристика некоторых свойств межклеточного вещества соединительной ткани мышей и крыс	419
П. А. Мотавкин. О ретроградных изменениях ганглиозных клеток спинномозговых узлов	421
Н. Г. Хлопин и Н. М. Чистова. Рост и размножение эндотелия кровеносных сосудов в тканевых культурах	425

ЕНЕТИКА

Е. П. Соколова и В. С. Жалнин. К вопросу о влиянии возраста цветка на гибридное потомство яблони	429
--	-----

ИДРОБИОЛОГИЯ

Ю. И. Сорокин. Влияние температуры на интенсивность хемосинтеза в водоеме	431
---	-----

ИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. Х. Молотковский. Явление полярности и смещение пола у кукурузы	434
А. А. Прокофьев и М. Т. Годнева. Значение фотосинтетической деятельности плодов мака масличного для развития семян и накопления в них жира	438

КСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

М. Л. Боровский. О некоторых закономерностях морфологических изменений, наблюдающихся в организме в условиях гомотрансплантации нерва	442
---	-----

АБРИОЛОГИЯ

А. С. Гинзбург. Моноспермия у осетровых рыб при нормальном оплодотворении и под влиянием проникновения в яйцо сверхчисленных спермиев	445
---	-----

CONTENTS

ATHEMATICS

Pages

R. E. Vinograd. The inadequacy of the method of characteristic exponents when applied to non-linear equations	239
S. A. Gelfer. On the maximum to the conformal radius of the fundamental region of a doublyperiodical group	241
A. A. Goldberg. Estimation of the sum of deficiencies of a meromorphic function of order less than unity	245
A. G. Kostucenko. On the behaviour of the eigenfunctions of the selfadjoint operators	249
	235

N. N. Krasovsky. On periodical solutions of differential equations involving a time lag	253
D. V. Beklemishev. On strongly minimal surfaces of the Riemannian space	253
I. G. Lumiste. The geometric structure of complex-analytical surface V_{2n} in space R_{2N}	253
G. I. Natanson. On the theory of approximation of functions by linear combinations of Sturm—Liouville characteristic functions	263
I. R. Shafarevich. Birational equivalence of elliptical curves	263

AERODYNAMICS

V. V. Struminsky. Equations of a three-dimensional boundary layer in a compressible fluid for an arbitrary surface	277
--	-----

PHYSICS

L. D. Rosenberg and L. O. Makarov. The causes responsible for the surface swelling of a liquid under the action of ultrasound	277
E. E. Fradkin and S. V. Izmailov. On permissible transformations of equations for particles with higher spins	277

GEOPHYSICS

S. M. Fleishman. On the motion of structural soil floods	283
--	-----

BIOPHYSICS

N. F. Barakina. The influence of X-rays upon the haematopoietic organs under conditions of protection of the animal organism with carbon monoxide	283
E. J. Graevsky and M. M. Konstantinova. On the absence of a protective effect of histotoxic hypoxia in the case of ionizing radiation	283

TECHNICAL PHYSICS

V. I. Arkharov and B. S. Borisov. On the mechanism of magnetite oxidation	293
I. I. Kitaigorodsky and V. L. Indenbom. Internal stresses in quenched glasses	297
V. D. Kuchin. The dependence of the dielectric strength of ionic crystals on temperature	301
V. V. Solodovnikov and A. M. Batkov. On optimum characteristics of a certain class of self-tuning dynamical systems with variable parameters	304

ELECTRICAL ENGINEERING

A. D. Kharkevich. A method for an approximate estimation of the trunking capacity of a primary-secondary network	308
--	-----

CHEMISTRY

N. A. Adrova, M. M. Koton, Yu. N. Panov and F. S. Florinsky. The scintillation activity of carbocyclic and heterocyclic compounds as related to their chemical structure	311
N. I. Bashilova and M. N. Liashenko. A crystallographic study of univalent thallium sulphates	314
R. G. Grebenshchikov. A study of the $RbF-BeF_2$ equilibrium diagram and its relation to $BaO-SiO_2$ system	316
B. L. Djatkin, L. S. German and I. L. Knunjants. Anisotropic rearrangement of substituted perfluoropropenes	320
A. L. Klebansky, I. M. Dolgopolsky and Z. F. Dobler. The rôle of complex compounds and cations of complex-forming components in the polymerizations of acetylene	323
I. K. Korobitsyna, I. G. Zhukova, V. A. Kuvshinova, N. N. Gaidamovich and Yu. K. Yuriev. Synthesis and isomerization of β -furanidon enolacetates	327
I. N. Nazarov, L. A. Yanovskaya, B. P. Gusev, S. S. Yufit, V. I. Gunar and V. A. Smit. The synthesis of methylheptenone and methylheptadienone	331
A. N. Nesmeianov, E. G. Perevalova and S. S. Churanov. Ferrocenesulphoacids	335
A. F. Platé and V. I. Stanko. On the interaction of tetramethylene- and pentamethylenedimagnesium bromides with Δ^2 -cyclopentenyl chloride	339
Z. P. Sytnik, L. D. Zhilina and E. B. Lifshits. Merocyanin dyes with electron releasing substituents in the polymethyn chain	343
R. M. Flid and V. A. Mironov. The kinetics of liquid phase hydrobromination of acetylene in the presence of mercury salts	347
N. I. Shuikin and T. I. Naryshkina. Catalytic dehydrogenation of cyclopentene	351

J. M. Veprik and G. P. Faerman. Determination of redox potentials of <i>p</i> -oxy-phenylglycine	354
G. S. Vozdvizhensky and A. I. Turashev. The method of charging curves in studying the nature of local passivity on electrolytic polishing of copper . .	358
A. Z. Golik and D. N. Karlikov. On the relation between the viscosity and molecular structure of liquids	361
A. M. Kalinina and E. A. Poray-Koshits. On the existence of metakaolinite and the nature of the exothermal effects of alumina	365
S. I. Krichmar. Unsteady processes on the anodic solution of copper in orthophosphoric acid	369
B. I. Losev, I. E. Elpiner and A. N. Melnikova. On the halogen treatment of coals under the action of ultrasonic waves	372

BIOCHEMISTRY

N. P. Voskresenskaya and E. G. Zak. On oxygen absorption by plant leaves in various spectral regions	375
J. A. Medvedev. Distribution of labelled S ³⁵ substances of <i>Phaseolus vulgaris</i> in the proteins and organs of the plants of a new progeny, observed throughout their development period	379
M. P. Pavlova. On the rôle played by the polymeric condition of rybonucleic acid in the renewal of protein complexes of cytoplasmic structures	383

GEOLOGY

P. L. Bezrukov. On deep-water deposits of the Idzu Bonin, Marian and Rûkü ocean depressions	387
S. I. Beneslavsky. Cavern-deluvial type of bauxite deposits	391
S. N. Guseva. New data concerning the biostratigraphy of the upper part of the Lower Carboniferous of the eastern slope of the Central Urals	394
A. E. Krivolutsky and M. M. Moskvín. New data concerning the miocene deposits of Mountainous Daghestan	398
A. A. Chumakov and I. V. Ginsburg. A new rare-metal geochemical province at the Kola peninsula	400

HYDROGEOLOGY

A. E. Babinets. On some peculiar traits of the formation of fissure waters of the Ukrainian crystalline shield	404
B. I. Kudelin. An attempt to a regional estimate of natural resources of groundwaters	407
V. I. Radushev. On the mineralogical composition of the solid portion of the Don river drain	411

MINERALOGY

N. N. Shishkin. Some data on a nickel-high variety of cobaltite	414
---	-----

PALAEONTOLOGY

V. P. Maslov. A newly discovered reproductive organ from a Devonian plant . .	417
---	-----

HISTOLOGY

Yu. M. Vasiliev. A method for exhibiting and a description of certain properties of the intercellular substance of the connective tissue in mice and rats . . .	419
P. A. Motavkin. On retrograde variations in the ganglionic cells of spinal ganglia	425
N. G. Chlopin and N. M. Čistova. Growth and proliferation of the endothelium of blood vessels in tissue cultures	425

GENETICS

E. P. Sokolova and V. S. Jalnin. A contribution to the problem as to the influence of the age of the flower upon the hybrid progeny of an apple tree	429
--	-----

HYDROBIOLOGY

Yu. I. Sorokin. The influence of temperature upon the intensity of chemosynthesis in a water reservoir	431
--	-----

PLANT PHYSIOLOGY

G. Kh. Molotkovsky. The phenomenon of polarity and sex displacement in maize	434
A. A. Prokofiev and M. T. Godneva. The rôle played by the photosynthetic activity of the fruit of oil poppy in the development of seeds and oil accumulation	438

M. L. Borowsky. On certain regularities of morphological changes observed in the organism under conditions of nerve homotransplantation	442
EMBRYOLOGY	
A. S. Ginsburg. Monospermy in sturgeons in normal fertilization and the consequences of penetration into the egg of supernumerary spermatozoa	445

ПОПРАВКА

В статье А. И. Ривкинда «Протонная релаксация в смесях H_2O-D_2O , содержащих парамагнитные ионы», помещенной в ДАН, т. 112, № 2, 1957 г.

	Напечатано	Следует читать
Стр. 239, строка 1	постоянной	протонной
Стр. 239, строка 9	T_0	T_1
Стр. 240, 7 строка снизу	$H_0 \sim 230$ Ое	$H_0 \sim 2300$ Ое

Р. Э. ВИНОГРАД

**О НЕДОСТАТОЧНОСТИ МЕТОДА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ
ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ПРИМЕНЕНИИ К НЕЛИНЕЙНЫМ УРАВНЕНИЯМ**

(Представлено академиком И. Г. Петровским 10 XII 1956)

Рассмотрим систему из n дифференциальных уравнений в векторной форме

$$\frac{dx}{dt} = F(t, x), \quad (1)$$

для которой $F(t, 0) \equiv 0$ и выполнено условие Липшица

$$|F(t, x_1) - F(t, x_2)| \leq K |x_1 - x_2|. \quad (2)$$

Из известной при этих условиях оценки норм решений

$$|x(t)| \leq |x(0)| e^{Kt}$$

следует, что характеристические показатели всех решений ограничены:

$$\lambda = \overline{\lim}_{t \rightarrow \infty} t^{-1} \ln |x(t)| \leq K,$$

и потому существует $\sup \lambda = \Lambda \leq K$. Известно также ⁽¹⁾, что в случае линейности системы (1), т. е. при $F(t, x) = A(t)x$, верно утверждение:

Для любого $\varepsilon > 0$ существует такая константа B_ε , одна и та же для всех решений, что

$$|x(t)| \leq |x(0)| B_\varepsilon e^{(\Lambda + \varepsilon)t}. \quad (3)$$

В нелинейном случае из определений λ и Λ также вытекает неравенство вида (3), в котором, однако, B_ε зависит от выбора решения $x(t)$, или, что то же, его начальной точки $x(0)$.

Возникает вопрос: можно ли и в нелинейном случае выбрать B_ε не зависящим от $x(0)$?

А priori, неравенство (3) может нарушаться по двум причинам:

а) B_ε существует для каждой сферы $|x(0)| = r < R$, но неограниченно растет при $r \rightarrow 0$ (или $r \rightarrow \infty$);

б) Ни для одной сферы не существует B_ε (так как из существования B_ε для $r = r_0$ вытекает ее существование для $r < r_0$).

Случай а) еще оставляет некоторую возможность использования числа Λ ; так, имеет место следующая теорема:

Теорема 1. В случае а) из отрицательности Λ вытекает асимптотическая устойчивость тривиального решения $x = 0$ системы (1).

В случае же б) метод характеристических показателей оказывается непригодным для изучения решений системы (1) в том смысле, как это делается для систем линейных, ибо, например, из условия $\Lambda < 0$ не вытекает даже обычная устойчивость решения $x = 0$.

Следующие примеры показывают, что оба случая действительно встречаются, и притом при правой части (1), не зависящей от t .

Пример 1. Система состоит из одного уравнения с одним неизвестным x и задана в полосе $t \geq 0, |x| \leq 1$:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2 \ln^2 x}{1 + \ln^2 x} x \quad \text{при } x \neq 0;$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{при } x = 0.$$

Условие Липшица выполнено, так как производная правой части по x ограничена. Общее решение имеет вид

$$x(t) = \pm e^{t-c-\sqrt{1+(t-c)^2}},$$

так что его характеристический показатель $\lambda = 0$. Сфера $|x(0)| = r$ состоит из двух точек: $x(0) = \pm r$, и для них выполнено (3), однако константа B_ε не может быть единой при $r \rightarrow 0$.

Действительно, допустив (достаточно рассмотреть $x(t) > 0$), что

$$\frac{x(t)}{x(0)} < B_\varepsilon e^{\varepsilon t},$$

получим в левой части выражение $e^{t-\sqrt{1+(t-c)^2} + \sqrt{1+c^2}}$, которое при $t=c$ обращается в $e^{c-1+\sqrt{1+c^2}}$, тогда как правая часть равна $B_\varepsilon e^{\varepsilon c}$, и неравенство нарушается при больших c (т. е. при малых $x(0)$), если $\varepsilon < 2$.

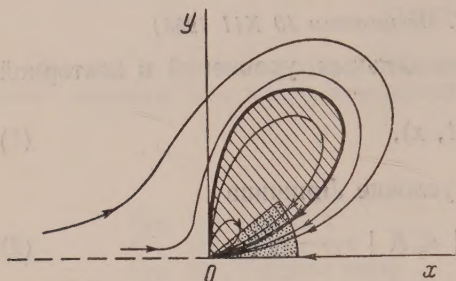


Рис. 1

Пример 2. Система состоит из двух уравнений и задана во всей плоскости (x, y) :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x^2(y-x) + y^5}{(x^2 + y^2)[1 + (x^2 + y^2)^2]}, \quad \frac{dy}{dt} = \frac{y^2(y-2x)}{(x^2 + y^2)[1 + (x^2 + y^2)^2]},$$

и по непрерывности

$$x' = y' = 0 \quad \text{при } x = y = 0.$$

Частные производные правых частей не существуют при $x = y = 0$, но ограничены на всей плоскости, что обеспечивает выполнение условия Липшица с общей константой для любой пары точек, включая $(0, 0)$. Ввиду симметричности поля направлений относительно $(0, 0)$ достаточно изучить верхнюю полуплоскость, включая правую полуось $x \geq 0$ и исключая левую.

Сочетая метод Фроммера с дополнительными исследованиями, удается установить следующую картину поведения решений (см. рис. 1). Система имеет единственную особую точку $(0, 0)$; всякое решение за конечное время попадает в затемненный сектор, и, оставаясь в нем, стремится к $(0, 0)$, причем его характеристический показатель $\lambda \leq -a^2 < 0$; существует эллиптическая область (заштрихована), причем всякое решение, начинающееся вблизи полуоси $x < 0$, огибает эту область, прежде чем попасть в сектор. Таким образом, несмотря на условие $\Lambda \leq -a^2 < 0$, особая точка неустойчива, так как всякое решение, начинающееся в левой части сколь угодно малой окрестности этой точки, удаляется от нее не менее чем на диаметр эллиптической области, прежде чем снова попасть в малую окрестность. Отсюда по теореме 1 следует, что имеет место случай б).

Московский авиационный
технологический институт

Поступило
6 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, 1950.

С. А. ГЕЛЬФЕР

О МАКСИМУМЕ КОНФОРМНОГО РАДИУСА ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ДВОЯКОПЕРИОДИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 29 XI 1956)

Пусть $\{D\}$ — семейство односвязных областей D плоскости w , содержащих точку $w = 0$ и обладающих свойствами: 1) область D не содержит точек, конгруэнтных по отношению к группе T_n преобразований $w' = w + n_1\omega_1 + n_2\omega_2$, где ω_1 и ω_2 — постоянные, отношение которых не вещественно; n_1 и n_2 — любые целые числа; 2) область D не содержит данной системы конечных точек a_1, \dots, a_m и точек, им конгруэнтных по отношению к группе T_n .

Среди всех областей $\{D\}$ определить область, которая имеет наибольший конформный радиус.

Обозначим через $S_a(\omega_1, \omega_2)$ класс функций

$$w = f(z) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n z^n, \quad (1)$$

регулярных в круге $|z| < 1$ и однолистно отображающих этот круг на области семейства $\{D\}$. Поставленная задача сводится к определению максимума $|f'(0)| = |c_1|$ в классе $S_a(\omega_1, \omega_2)$.

Теорема 1. Если функция $w = f(z) = S_a(\omega_1, \omega_2)$ дает максимум функционалу $|f'(0)|$, то она удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{1}{z^2 w'^2} = A_0 + \sum_{i=1}^m A_i \zeta(w - a_i) + A_{m+1} \zeta(w) + \wp(w) \quad (2)$$

(где A_i ($i = 0, 1, \dots, m+1$) — постоянные, причем $\sum_{i=1}^{m+1} A_i = 0$; $\zeta(w)$,

$\wp(w)$ — функции Вейерштрасса, построенные на периодах ω_1 и ω_2) и отображает круг $|z| < 1$ на область D , обладающую следующими свойствами:

1) Область D — содержащая точку $w = 0$ односвязная фундаментальная область S_0 группы T_n с разрезами. Граница ее состоит из конечного числа аналитических дуг, попарно конгруэнтных по отношению к группе T_n , и из кусочно-аналитических разрезов, идущих от границы S_0 и оканчивающихся в точках a_i ($i = 1, \dots, m$) или им конгруэнтных.

2) Каждой паре конгруэнтных дуг границы S_0 и простым дугам разрезов соответствуют на окружности $|z| = 1$ посредством $w = f(z)$ две дуги одинаковой длины.

Доказательство. Сначала выведем вариационную формулу для функций класса $S_a(\omega_1, \omega_2)$.

Рассмотрим функцию

$$w^* = \Phi(w, |h|) = w + h[q_1(w) - q_1(0)] \prod_{i=1}^m \frac{\wp(w) - \wp(a_i)}{\wp(w) - b_i}, \quad (3)$$

где b_i — произвольные постоянные; $q_1(\omega) = \zeta(\omega - \omega_{2m+1}) - \zeta(\omega - \omega_{2m+2})$, причем ω_{2m+1} и ω_{2m+2} отличны от корней ω_k ($k = 1, \dots, 2m$) уравнений $\wp(\omega) = b_i$ ($i = 1, \dots, m$), расположенных в фундаментальном параллелограмме. Как и в (1), показывается, что если $f(z) \in S_a(\omega_1, \omega_2)$ и образ круга $|z| < 1$ при отображении $\omega = f(z)$ покрывает все точки ω_k ($k = 1, \dots, 2m+2$), то функция $F(z, |h|) = \Phi(f(z), |h|)$ при достаточно малом $|h|$ будет регулярна и однолистка в некотором кольце $r < |z| < 1$.

Применяя теорему Г. М. Голузина ((2), теорема 1), получаем функцию $f^*(z) \in S_a(\omega_1, \omega_2)$:

$$f^*(z) = f(z) + h[q_1(f(z)) - q_1(0)] \prod_{i=1}^m \frac{\wp(f(z)) - \wp(a_i)}{\wp(f(z)) - b_i} - \\ - hzf'(z) \sum_{k=1}^{2m+2} \frac{\beta_k}{z - z_k} + \bar{h}z^2 f'(z) \sum_{k=1}^{2m+2} \frac{\bar{\beta}_k}{1 - \bar{z}_k z} + O(|h|^2), \quad (4)$$

где

$$\beta_k = \begin{cases} \frac{(-1)^{k+1}}{z_k^{f'2}(z_k)} \prod_{i=1}^m \frac{\wp(f(z_k)) - \wp(a_i)}{\wp(f(z_k)) - b_i}, & \omega_k = f(z_k) \quad (k = 2m+1, 2m+2); \\ \frac{q_1(f(z_k)) - q_1(0)}{z_k^{f'2}(z_k) \wp'(f(z_k))} \frac{\prod_{i=1}^m \wp(f(z_k)) - \wp(a_i)}{\prod_{\substack{i=1 \\ (\wp(f(z_k)) \neq b_i)}}^m \wp(f(z_k)) - b_i}, & (k = 1, \dots, 2m), |z_k| < 1. \end{cases}$$

Пусть, далее, $\omega = f(z)$ — одна из экстремальных функций и D — соответствующая экстремальная область. Из принципа Линделёфа следует, что D представляет собой некоторую односвязную фундаментальную область S_0 группы T_n , содержащую точку $\omega = 0$ с разрезами, идущими от точек a_1, \dots, a_m к границе S_0 . Применяя к функции $f(z)$ вариационную формулу (4) и учитывая произвольность $\arg h$, получаем из условия экстремальности $f(z)$ равенство

$$q'_1(0) + \sum_{k=1}^{2m+2} \frac{\beta_k}{z_k} = 0. \quad (5)$$

Фиксируя $z_1, \dots, z_{2m}, z_{2m+2}$ и считая z_{2m+1} переменной z , получаем уравнение, из которого заключаем, что выражение $\frac{1}{z^2 \omega'^2}$ является эллиптической функцией переменной ω . Пользуясь известным выражением эллиптических функций через функции Вейерштрасса $\wp(\omega)$ и $\zeta(\omega)$, придем к дифференциальному уравнению

$$\frac{1}{z^2 \omega'^2} = A_0 + \sum_{i=1}^m [A_i \zeta(\omega - a_i) + B_i \zeta(\omega + a_i)] + A_{m+1} \zeta(\omega) + \wp(\omega). \quad (6)$$

Нетрудно доказать, что все коэффициенты $B_i = 0$.

Таким образом, уравнение (2) установлено.

Утверждения 1) и 2) теоремы вытекают из уравнения (2).

Незначительно изменяя доказательство теоремы единственности М. А. Лаврентьева ((3), теоремы 4; см. также (4), стр. 66), получаем: Теорема 2. Область D , обладающая свойствами 1) и 2) из теоремы 1, единственна.

Опираясь на эту теорему, можно в некоторых частных случаях находить экстремальные области догадкой.

С помощью дифференциального уравнения (2) доказывается следующая теорема.

Теорема 3. *Внутренние углы экстремальной области D , расположенные при конгруэнтных вершинах, равны между собой.*

Рассмотрим сеть, полученную в результате замещения плоскости w экстремальной областью D и областями, ей конгруэнтными по отношению к группе T_n . Из теоремы 3 вытекает:

Следствие. *Углы между двумя соседними дугами, выходящими из вершины сети, равны между собой.*

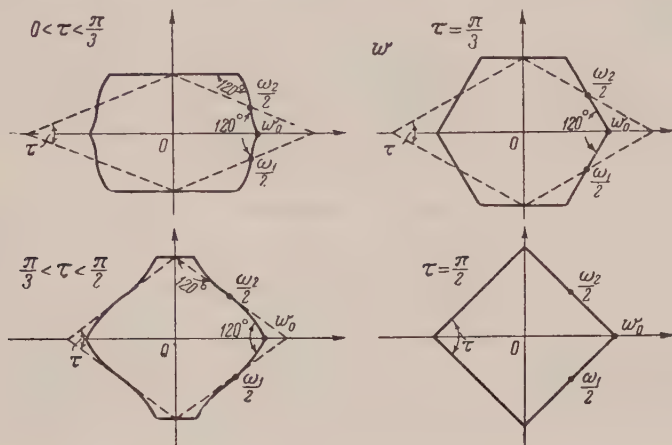


Рис. 1

В дальнейшем ограничиваемся случаем вещественных инвариантов g_2 и g_3 функции $\wp(w)$.

Положим $\Delta = g_2^3 - 27g_3^2$. Возможны три случая ((⁵), стр. 143—149):

1) $\Delta > 0$. В этом случае один период ω_1 вещественный, а другой ω_2 чисто мнимый.

2) $\Delta < 0$. В этом случае периоды ω_1 и ω_2 — комплексные сопряженные числа.

3) $\Delta = 0$. В этом случае: а) если $g_2 = 0$, то один период конечен, а другой равен ∞ ; б) если $g_2 = g_3 = 0$, то $\omega_1 = \omega_2 = \infty$.

В случае 3 б) правая часть уравнения (2) представляет собой рациональную функцию от w , для которой точка $w = \infty$ является нулем кратности не менее третьей. Интегрированием получаем формулу Лаврентьева ((³), стр. 180), а при $m = 1$ — функцию Кёбе.

Случай 3 а) приводится к предыдущему путем преобразования односвязной вертикальной полосы с разрезами на плоскость с разрезами.

При $\Delta \neq 0$ задачу о максимуме $|f'(0)|$ рассмотрим для класса $S(\omega_1, \omega_2)$ функций $f(z)$ вида (1), регулярных в круге $|z| < 1$ и однолистно отображающих его на области, не содержащие точек, конгруэнтных по отношению к группе T_n . Экстремальная функция в этом случае удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{1}{z^2 w'^2} = A_0 + \wp(w), \quad (7)$$

причем $A_0 = -\wp(w_0)$, где w_0 — вершина экстремальной области D . Из (7) вытекает, что $c_{2k} = 0$ ($k = 1, 2, \dots$), откуда заключаем, что точки $\pm 1/2 \omega_1$ и $\pm 1/2 \omega_2$ расположены на границе D .

Если $\Delta > 0$, то по теореме 2 заключаем, что экстремальной областью будет прямоугольник с центром в точке $w = 0$ и со сторонами, параллельными координатным осям, длиной соответственно ω_1 и $|\omega_2|$.

Если, наконец, $\Delta < 0$, то интегрированием уравнения (7) находим для обратной функции выражение

$$\ln(\bar{z}_0 z) = \int_{\omega_0}^w \sqrt{\wp(w) - \wp(\omega_0)} dw, \quad (8)$$

где z_0 — точка окружности $|z| = 1$, переходящая в вершину ω_0 , $\omega_0 = f(z_0)$. Для определения вида экстремальной области заметим, что, когда точка w находится на ее границе, правая часть (8) должна равняться чисто мнимому числу. Это будет иметь место только тогда, когда для этих же значений w аргумент подинтегрального выражения в правой части (8) будет равняться $\pi/2$. На рис. 1 сплошными линиями схематически изображена граница экстремальной области для значений $\tau = \arg \frac{\omega_2}{\omega_1}$ от 0 до $\frac{\pi}{2}$.

Горьковский инженерно-строительный институт
им. В. П. Чкалова

Поступило
23 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Гельфер, ДАН, 98, № 6, 885 (1954). ² Г. М. Голузин, Матем. сборн., 19 (61), 2, 203 (1946). ³ М. А. Лаврентьев, Тр. Физ.-матем. инст. им. В. А. Стеклова, 5, 159 (1934). ⁴ Г. М. Голузин, Усп. матем. наук, в. 6, 26 (1939). ⁵ Ю. С. Сикорский, Элементы теории эллиптических функций с приложениями к механике, 1936.

А. А. ГОЛЬДБЕРГ

ОЦЕНКА СУММЫ ДЕФЕКТОВ МЕРОМОРФНОЙ ФУНКЦИИ ПОРЯДКА МЕНЬШЕ ЕДИНИЦЫ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 7 XII 1956)

Обозначим через $\delta(a)$ неванлиннов дефект в точке a функции $f(z)$, мероморфной в конечной z -плоскости ⁽¹⁾. Р. Неванлинна показал, что для мероморфных функций нецелого порядка ρ для всяких $a \neq b$ $\delta(a) + \delta(b)$ меньше некоторой постоянной, которая меньше 2 и зависит только от ρ , и дал оценки ⁽²⁾. Для случая $0 \leq \rho < 1$ Шах ⁽³⁾, уточняя оценки Неванлинна, показал, что $\delta(a) + \delta(b) \leq 1 + \rho$.

Целью настоящей заметки является доказательство неравенства

$$\delta(a) + \delta(b) \leq \begin{cases} 1, & 0 \leq \rho \leq 1/3; \\ 2 - 2^\rho \sqrt{\pi} \Gamma\left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \Gamma^{-1}\left(\frac{1-\rho}{2}\right), & 1/3 < \rho < 1, \end{cases} \quad (1)$$

которое, как нетрудно проверить, является более точной оценкой, чем оценка Шаха. Оценка (1) не является, вероятно, наилучшей возможной (при $1/3 < \rho < 1$), но, во всяком случае, не очень сильно отклоняется от нее, так как для всякой целой функции порядка $0 \leq \rho < 1/2$ $\delta(\infty) +$

$+\delta(0) = 1$ и для целой функции $\prod_{n=1}^{\infty} (1 - zn^{-1/\rho})$ порядка $1/2 \leq \rho < 1$ $\delta(\infty) + \delta(0) = 2 - \sin \pi \rho$. Графики соответствующих функций изображены на рис. 1.

Пусть имеем мероморфную функцию $w = f(z)$ порядка ρ , $0 \leq \rho < 1$. Не уменьшая общности, можно ограничиться оценкой $\delta(0) + \delta(\infty)$ и считать $f(0) = 1$. Тогда

$$f(z) = \prod_v (1 - za_v^{-1}) \cdot \prod_\mu (1 - zb_\mu^{-1})^{-1},$$

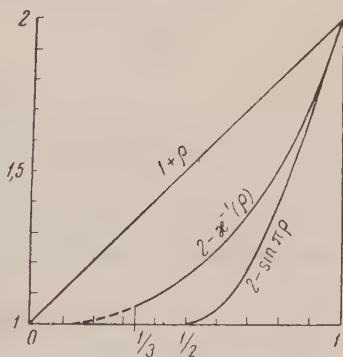


Рис. 1

при этом ряды $\sum_v |a_v|^{-\lambda}$, $\sum_\mu |b_\mu|^{-\lambda}$ и интегралы $\int_0^\infty N(r, 0) r^{-\lambda-1} dr$,

$\int_0^\infty N(r, \infty) r^{-\lambda-1} dr$ сходятся при всех λ , $\rho < \lambda \leq 1$; отсюда будет следовать сходимость всех рядов и интегралов, которые встретятся нам в дальнейшем.

$$m(r, 0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln^+ \left| \frac{1}{f(re^{i\varphi})} \right| d\varphi \leq \sum_v \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln^+ \left| \frac{a_v}{re^{i\varphi} - a_v} \right| d\varphi + \\ + \sum_\mu \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln^+ \left| \frac{re^{i\varphi} - b_\mu}{b_\mu} \right| d\varphi = \sum_v u_v(r) + \sum_\mu U_\mu(r). \quad (2)$$

Обозначим $c^v(C^\mu)$ круг $|z - a_v| < |a_v|$ ($|z - b_\mu| > |b_\mu|$); $\gamma_r^v(\Gamma_r^\mu)$ — дугу окружности $|z| = r$, лежащую в $c^v(C^\mu)$; $\omega_v(r)$ ($\Omega_\mu(r)$) — радианную меру дуги окружности $|z - a_v| = |a_v|$ ($|z - b_\mu| = |b_\mu|$) лежащей внутри круга $|z| < r$.

Простой подсчет дает, что $\omega_v(r) = 4 \arcsin(2^{-1}|a_v|^{-1}r)$ при $0 \leq r \leq 2|a_v|$; $\Omega_\mu(r) = 4 \arcsin(2^{-1}|b_\mu|^{-1}r)$ при $0 \leq r \leq 2|b_\mu|$; $\Omega_\mu(r) = 2\pi$ при $2|b_\mu| \leq r < \infty$.

Далее

$$\frac{du_v(r)}{d \ln r} = \frac{1}{2\pi} \int_{\gamma_r^v} \frac{\partial}{\partial r} \ln \left| \frac{a_v}{re^{i\varphi} - a_v} \right| r d\varphi = -\frac{1}{2\pi} \int_{\gamma_r^v} d \arg(z - a_v).$$

Следовательно,

$$\frac{du_v}{d \ln r} = \frac{\omega_v(r)}{2\pi} \quad \text{при } 0 \leq r < |a_v|;$$

$$\frac{du_v}{d \ln r} = \frac{\omega_v(r) - 2\pi}{2\pi} = 0 \quad \text{при } |a_v| < r \leq 2|a_v|;$$

$$\frac{du_v}{d \ln r} \quad \text{при } 2|a_v| < r < \infty.$$

$$u_v(r) = \begin{cases} \frac{2}{\pi} \int_0^r \arcsin \frac{r}{2|a_v|} \frac{dr}{r} - \ln^+ \frac{r}{|a_v|}, & 0 \leq r \leq 2|a_v|, \\ 0, & 2|a_v| \leq r < \infty. \end{cases} \quad (3)$$

$$u_v(r) + \ln^+ \frac{r}{|a_v|} = \begin{cases} \frac{2}{\pi} \int_0^r \arcsin \frac{r}{2|a_v|} \frac{dr}{r}, & 0 \leq r \leq 2|a_v|, \\ \ln \frac{r}{|a_v|}, & 2|a_v| \leq r < \infty. \end{cases} \quad (4)$$

Аналогично получаем

$$\frac{dU_\mu(r)}{d \ln r} = \frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma_r^\mu} \frac{\partial}{\partial r} \ln \left| \frac{re^{i\varphi} - b_\mu}{b_\mu} \right| r d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma_r^\mu} d \arg(z - b_\mu) = \frac{\Omega_\mu(r)}{2\pi},$$

$$U_\mu(r) = \begin{cases} \frac{2}{\pi} \int_0^r \arcsin \frac{r}{2|b_\mu|} \frac{dr}{r}, & 0 \leq r \leq 2|b_\mu|, \\ \ln \frac{r}{|b_\mu|}, & 2|b_\mu| \leq r < \infty. \end{cases} \quad (5)$$

Введем функцию $\chi(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^x \arcsin \frac{x}{2} \frac{dx}{x}$ при $0 \leq x \leq 2$; $\chi(x) = \ln x$ при $2 < x < \infty$. Нетрудно установить непрерывность $\chi(x)$ при $0 \leq x < \infty$.

Заметим также, что, так как $u_v(r) > 0$ при $0 < r < 2|a_v|$, то из (3) следует

$$\frac{2}{\pi} \int_0^x \arcsin \frac{x}{2} \frac{dx}{x} > \ln^+ x, \quad 0 < x < 2. \quad (6)$$

Из (2), (4), (5) получаем

$$\begin{aligned} T_\lambda(r, f) &= m(r, 0) + N(r, 0) = m(r, 0) + \sum_v \ln^+ \frac{r}{|a_v|} \leq \\ &\leq \sum_v \left(u_v(r) + \ln^+ \frac{r}{|a_v|} \right) + \sum_\mu U_\mu(r) = \sum_v \chi\left(\frac{r}{|a_v|}\right) + \sum_\mu \chi\left(\frac{r}{|b_\mu|}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Докажем теперь следующее вспомогательное неравенство: при $0 < a < \infty$, $0 < \lambda < 1$, $\kappa(\lambda) = \Gamma\left(\frac{1-\lambda}{2}\right) 2^{-\lambda} \pi^{-1/2} \Gamma^{-1}\left(1 - \frac{\lambda}{2}\right)$

$$\int_a^\infty \chi(x) x^{-\lambda-1} dx < \kappa(\lambda) \int_a^\infty (\ln^+ x) x^{-\lambda-1} dx. \quad (8)$$

Подобные вспомогательные неравенства для получения различных оценок применялись многими авторами (см., например, (4-6)). Простым, хотя и несколько громоздким подсчетом убеждаемся, что

$$\int_0^\infty \chi(x) x^{-\lambda-1} dx = \kappa(\lambda) \int_0^\infty (\ln^+ x) x^{-\lambda-1} dx. \quad (9)$$

Из (6), (9) и определения $\chi(x)$ следует, что $\kappa(\lambda) > 1$. Пусть

$$\Phi(a) = \int_a^\infty [\kappa(\lambda) \ln^+ x - \chi(x)] x^{-\lambda-1} dx = \int_a^\infty [-\psi(x)] x^{-\lambda-1} dx.$$

$\Phi'(a) = \psi(a) a^{-\lambda-1}$. Очевидно, что $\psi(a) > 0$ при $0 < a \leq 1$. Далее, $\psi'(a) = 2(\pi a)^{-1} \arcsin(a/2) - a^{-1} \kappa(\lambda) < 0$ при $1 < a \leq 2$, $\psi'(a) = [1 - \kappa(\lambda)] a^{-1} < 0$ при $2 \leq a < \infty$. Следовательно, при $1 < a < \infty$ ψ строго монотонно убывает, и так как $\psi(1) > 0$ и $\psi(2) = [1 - \kappa(\lambda)] \ln 2 < 0$, то существует единственная точка a_0 , $\psi(a_0) = 0$, $1 < a_0 < 2$, такая, что $\psi(a) > 0$ при $0 < a < a_0$ и $\psi(a) < 0$ при $a_0 < a < \infty$. Следовательно, $\Phi(a)$ строго монотонно возрастает при $0 < a < a_0$ и строго монотонно убывает при $a_0 < a < \infty$. Но $\Phi(a) \rightarrow 0$ при $a \rightarrow \infty$ и $\Phi(0) = 0$ в силу (9), значит, $\Phi(a) > 0$ при всех $a > 0$, а это равносильно (8).

Из (8) следует при $\rho < \lambda < 1$

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \left[\sum_v \chi\left(\frac{r}{|a_v|}\right) + \sum_\mu \chi\left(\frac{r}{|b_\mu|}\right) \right] r^{-\lambda-1} dr < \\ &< \kappa(\lambda) \int_a^\infty \left(\sum_v \ln^+ \frac{r}{|a_v|} + \sum_\mu \ln^+ \frac{r}{|b_\mu|} \right) r^{-\lambda-1} dr = \\ &= \kappa(\lambda) \int_a^\infty [N(r, 0) + N(r, \infty)] r^{-\lambda-1} dr. \end{aligned}$$

Так как в (10) a можно выбирать произвольно большим, то существует последовательность $r_k \rightarrow \infty$ такая, что

$$\sum_v \chi \left(\frac{r_k}{|a_v|} \right) + \sum_\mu \chi \left(\frac{r_k}{|b_\mu|} \right) < \kappa(\lambda) [N(r_k, 0) + N(r_k, \infty)].$$

В силу (7)

$$T(r_k, f) < \kappa(\lambda) [N(r_k, 0) + N(r_k, \infty)];$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} [N(r, 0) + N(r, \infty)] / T(r, f) \geq \kappa^{-1}(\lambda).$$

Так как $\kappa(\lambda)$ — непрерывная функция, то при $\lambda \rightarrow \rho$ получим

$$\lim_{r \rightarrow \infty} [N(r, 0) + N(r, \infty)] / T(r, f) \geq \kappa^{-1}(\rho).$$

Отсюда следует $\delta(0) + \delta(\infty) \leq 2 - \kappa^{-1}(\rho)$, $0 \leq \rho < 1$. Для $1/3 < \rho < 1$ это наша искомая оценка (1). При $0 \leq \rho \leq 1/3$ оценка (1) следует из утверждения (?): если при $0 \leq \rho < 1/2$ $\delta(a) > 1 - \cos \pi \rho$, то a является единственным дефектным значением $f(z)$; действительно, при $0 \leq \rho \leq 1/3$ $\max [1, 2(1 - \cos \pi \rho)] = 1$.

Ужгородский
государственный университет

Поступило
8 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Неванлинна, Однозначные аналитические функции, 1941. ² R. Nevanlinna, Le théorème de Picard — Borel et la théorie des fonctions méromorphes, 1929. ³ S. M. Shah, Math. Student, 12, 67 (1944). ⁴ Е. Титчмарш, Теория функций, 1951, п. 8.74. ⁵ G. Valiron, Mathematica, 11, 264 (1935). ⁶ О. Teichmüller, Deutsche Math., 4, 163 (1939). ⁷ А. А. Гольдберг, ДАН, 98, 893 (1954).

А. Г. КОСТЮЧЕНКО

О ПОВЕДЕНИИ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ САМОСОПРЯЖЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 10 XII 1956)

1. В последние годы многие авторы исследовали вопрос о поведении бесконечности собственных функций дифференциальных операторов, заданных во всем пространстве. Преимущественно рассматривалось уравнение Штурма — Лиувилля на всей оси или полуоси. Наиболее полные результаты были получены Э. Э. Шнолем ^(1,2), который показал, что почти все, по соответствующей мере, собственные функции уравнения

$$-y'' + q(x)y = \lambda y, \quad -\infty < x < \infty, \quad q(x) > c > -\infty, \quad (A)$$

не растут быстрее $a|x|^{1/2+\epsilon}$. Для уравнения Шредингера $-\Delta u + qu = \lambda u$, $q(x) > -\infty$, им было показано, что собственные функции $u(x, \lambda)$, принадлежащие дискретному спектру, экспоненциально убывают. Как ведут себя собственные функции в непрерывном спектре — оставалось неизвестным. Однако было высказано предположение, основанное на квантовомеханических соображениях, состоящее в том, что в случае (A) почти все собственные функции должны быть просто ограничены.

В настоящей заметке доказывается одна общая теорема, из которой сразу следует справедливость указанного предположения.

2. Обозначим через L_2 пространство функций $f(x)$, $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, суммируемых с квадратом по всему пространству R_n . Пусть в L_2 задан самосопряженный оператор A . Обозначим через E_λ его разложение единицы.

Известно, что все пространство L_2 можно разложить в прямую сумму подпространств $L_2^{(\alpha)}$, причем в каждом из них оператор A будет иметь простой спектр. Это означает, что в каждом подпространстве $L_2^{(\alpha)}$ найдется порождающий вектор $g^{(\alpha)}$, т. е. такой, что замкнутая линейная оболочка векторов $E_\lambda g^{(\alpha)}$ совпадает с $L_2^{(\alpha)}$. Обозначим через $\sigma_\alpha(\lambda) = (E_\lambda g^{(\alpha)}, g^{(\alpha)})$ спектральные меры оператора A . Известно, что для получения полной системы собственных функций оператора A надо дифференцировать функцию $E_\lambda g^{(\alpha)}(x)$ по мере $\sigma_\alpha(\lambda)$ ^(3, 4). Такая производная всегда существует, но является, вообще говоря, обобщенной функцией ⁽⁵⁾.

Если резольвента R_{λ_0} оператора A хотя бы при одном λ_0 есть интегральный оператор с ядром Карлемана, то производная $dE_\lambda g^{(\alpha)}(x)/d\sigma_\alpha(\lambda)$ является обычной функцией ^(3, 4).

Теорема 1. Пусть по крайней мере для одного λ_0 (хотя бы комплексного) резольвента оператора A есть интегральный оператор $R_{\lambda_0} f =$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} K(x, y) f(y) dy \text{ с ядром } K(x, y), \text{ которое для почти всех } x \text{ удовле-}$$

творяет условию

$$\int_{-\infty}^{\infty} |K^2(x, y)| dy < C, \quad (a)$$

причем константа C от x не зависит. Тогда почти все по мере $\sigma_\alpha(\lambda)$ собственные функции $dE_\lambda g^{(\alpha)} / d\sigma_\alpha(\lambda)$ ограничены по x .

Доказательство. Обозначим $E_{\lambda_{i+1}} g^{(\alpha)}(x) - E_{\lambda_i} g^{(\alpha)}(x)$ через $E_{\Delta_i} g^{(\alpha)}(x)$. Покажем, что при любом разбиении оси λ имеет место неравенство

$$\sum |E_{\Delta_i} g^{(\alpha)}(x)| < M. \quad (1)$$

Здесь константа M не зависит от x и разбиения.

Пусть ε_i означает $+1$ или -1 и $G_{\Delta_i}^{(\alpha)}(x) = (A - \lambda_0 E)^{-1} E_{\Delta_i} g^{(\alpha)}(x)$. Тогда при любых расстановках ε_i имеем:

$$\sum_i \varepsilon_i E_{\Delta_i} g^{(\alpha)}(x) = \sum_i \varepsilon_i \int_{-\infty}^{\infty} K(x, y) G_{\Delta_i}^{(\alpha)}(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} K(x, y) \left[\sum_i \varepsilon_i G_{\Delta_i}^{(\alpha)}(y) \right] dy.$$

В силу неравенства Коши — Буняковского можно написать:

$$\sum_i \varepsilon_i E_{\Delta_i} g^{(\alpha)}(x) \leq \left(\int_{-\infty}^{\infty} |K^2(x, y)| dy \right)^{1/2} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_i \varepsilon_i G_{\Delta_i}^{(\alpha)}(y) \right]^2 dy \right)^{1/2}; \quad (2)$$

так как при $j \neq i$ векторы $E_{\Delta_j} g^{(\alpha)}$ и $E_{\Delta_i} g^{(\alpha)}$ ортогональны, то неравенство (2) запишется в виде

$$\sum_i \varepsilon_i E_{\Delta_i} g^{(\alpha)}(x) \leq C \left(\int_{\lambda} (\lambda - \lambda_0)^2 d\sigma_\alpha(\lambda) \right)^{1/2} \leq CC_1^*.$$

Так как знаки ε_i расставлены произвольно, то неравенство (1) доказано.

Неравенство (1) показывает, что $E_\lambda g^{(\alpha)}$ можно рассматривать как функционал в пространстве L_1 суммируемых функций, и семейство функционалов $E_\lambda g^{(\alpha)}(x)$ будет иметь сильно ограниченную вариацию. Так как функция $(E_\lambda g^{(\alpha)}, \varphi)$ для любой финитной функции φ абсолютно непрерывна по мере $\sigma_\alpha(\lambda)$, то, на основании леммы И. М. Гельфанда⁽⁶⁾, отсюда следует, что $E_\lambda g^{(\alpha)}$ можно продифференцировать по мере $\sigma_\alpha(\lambda)$ как функционал в L_1 , причем производная $dE_\lambda g^{(\alpha)} / d\sigma_\alpha(\lambda)$ будет также линейным функционалом в L_1 . Но каждый линейный функционал в L_1 задается ограниченной измеримой функцией. Поэтому полученные собственные функции будут ограничены по x . Попутно мы доказали, что производная есть обычная функция.

Замечание 1. Вместо требования существования резольвенты с условием (а) можно было бы потребовать, чтобы при некотором m оператор $(A - \lambda_0 E)^{-m}$ был интегральным с ядром, удовлетворяющим тому же условию.

Замечание 2. Если известно, что ядро $K(x, y)$ обладает тем свойством, что $\int_{-\infty}^{\infty} |K^2(x, y)| dy < M(r)$, $r = |x|$, где $M(r)$ — монотонная функция r , то аналогично показывается, что собственные функции растут не быстрее $aM(r)$ (a — некоторая константа).

Замечание 3. Собственные функции $dE_\lambda g^{(\alpha)} / d\sigma_\alpha(\lambda)$, вообще говоря, не будут равномерно ограничены по λ . Однако нетрудно показать, что для любого числа N найдется множество S_N меры меньше $1/N$ и такое, что если из спектра оператора A выбросить множество S_N , то на оставшейся части собственные функции будут ограничены равномерно и по λ .

* Интеграл в правой части неравенства (2) существует, так как $g^{(\alpha)}$ из области определения оператора A .

3. Если в точке λ_0 резольвента R_{λ_0} есть интегральный оператор с ядром Карлемана, то легко показать ⁽³⁾, что $E_\lambda f$ — также интегральный оператор с ядром $\vartheta(x, y, \lambda)$. Ядро $\vartheta(x, y, \lambda)$, называемое спектральной функцией, определяется по формуле

$$\vartheta(x, y, \lambda) = (A - \bar{\lambda}_0 E)(E_\lambda - E_0)K(x, y).$$

Если ядро резольвенты $K(x, y)$ удовлетворяет условию (а), то так же, как и выше, можно установить, что для каждого участка спектра $[m, M]$ выполняется неравенство

$$\sum |\vartheta(x, y, \lambda_{i+1}) - \vartheta(x, y, \lambda_i)| < C. \quad (3)$$

здесь константа C зависит только от m и M .

Неравенство (3) показывает, что $\vartheta(x, y, \lambda)$ в пространстве L_1 суммируемых функций $\varphi(x, y)$ переменных x, y порождает семейство линейных функционалов, имеющее сильно ограниченную вариацию. Так как спектральная функция $\vartheta(x, y, \lambda)$ абсолютно непрерывна по соответствующей спектральной мере $\sigma(\lambda)$, то $\vartheta(x, y, \lambda)$ можно продифференцировать как функционал в L_1 по мере $\sigma(\lambda)$, причем производная $d\vartheta(x, y, \lambda)/d\sigma(\lambda) = \psi(x, y, \lambda)$ также будет функционалом в L_2 . Итак, доказана следующая теорема.

Теорема 2. Если оператор A обладает резольвентой со свойством а), то спектральное ядро $\psi(x, y, \lambda)$ почти для всех λ по мере $\sigma(\lambda)$ ограничено по совокупности переменных x, y .

Замечания 1—3 относятся и к теореме 2.

4. В качестве примера рассмотрим уравнение Шредингера во всем пространстве R_3 :

$$-\Delta u + q(x)u = \lambda u, \quad x = (x_1, x_2, x_3), \quad q(x) > c_0 > -\infty.$$

Известно, что резольвента этого оператора есть интегральный оператор с ядром Карлемана ⁽³⁾. Легко показать ⁽²⁾, что при $-\lambda_0 + c_0 = a > 0$ ядро $K(x, y, \lambda_0)$ удовлетворяет неравенству

$$K(x, y, \lambda_0) < \frac{e^{-\sqrt{a}r}}{r}, \quad r = |x - y|.$$

Отсюда и следует выполнимость условия (а).

Таким образом, доказана следующая теорема.

Теорема 3. Если $q(x) > c_0$, то по мере $\sigma_\alpha(\lambda)$ почти все собственные функции $u^{(\alpha)}(x, y)$ уравнения Шредингера $-\Delta u + qu = \lambda u$ ограничены. Ограниченным по совокупности переменных x, y будет также и спектральное ядро $\psi(x, y, \lambda)$ для почти всех λ по мере $\sigma(\lambda)$.

В случае $n = 1$ эта теорема является усилением упоминавшейся выше теоремы Э. Э. Шноля. Если $n > 3$, то теорема также справедлива. В этом случае надо воспользоваться замечанием 1.

Отметим, что Э. Э. Шноль построил пример самосопряженного дифференциального оператора Штурма — Лиувилля с неограниченными снизу $q(x)$, у которого собственные функции по x неограничены ⁽²⁾.

Пользуюсь случаем принести глубокую благодарность И. М. Гельфанду за постановку задачи и постоянный интерес к работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. Э. Шноль, Усп. матем. наук, **9**, в. 4 (1954). ² Э. Э. Шноль, Диссертация, М., 1955. ³ А. Я. Повзнер, Матем. сборн., **32** (74), в. 1, 109 (1953). ⁴ F. M. Atkinson, Proc. Nat. Acad. Sci., **39**, 49 (1953). ⁵ И. М. Гельфанд, А. Г. Костюченко, ДАН, **103**, № 3 (1955). ⁶ И. М. Гельфанд, Матем. сборн., **4**, 46 (1938).

Н. Н. КРАСОВСКИЙ

О ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕШЕНИЯХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С ЗАПАЗДЫВАНИЕМ ВРЕМЕНИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 10 XII 1956)

Периодические решения квазилинейных дифференциальных уравнений с запаздывающим аргументом t рассматривались в ряде работ ⁽¹⁻⁵⁾. При вычислении периодических решений важное значение имеют теоремы существования и единственности таких решений, соответствующих данному порождающему колебанию ⁽¹⁾. В случае сложной порождающей системы имеют значение теоремы существования и единственности (или изолированности) порождающего колебания. Цель настоящей заметки — показать возможность решения таких задач для уравнений с запаздываниями времени методом функций Ляпунова, подобно тому как это делается для обыкновенных уравнений ⁽⁶⁾. Здесь рассматривается лишь грубый случай асимптотической устойчивости, однако для систем довольно общего вида. Приводятся достаточные условия существования и единственности периодического решения для порождающей системы. Показывается, что при этих условиях существует единственное периодическое решение полной системы, переходящее в порождающее при $\mu \rightarrow 0^*$. Это позволяет обосновать в рассмотренном случае метод приближенного вычисления периодического решения.

Рассмотрим систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} = & \sum_{j=1}^n p_{ij}(t) x_j(t - h_{ij}(t)) + \\ & + \varphi_i(x_1(t - h_{i1}(t)), \dots, x_n(t - h_{in}(t)), t) + f_i(t) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\varphi_i(0, \dots, 0, t) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

где $p_{ij}(t)$, $\varphi_i(x_1, \dots, x_n, t)$, $f_i(t)$ — непрерывные, $h_{ij}(t)$ — кусочно-непрерывные периодические функции времени с периодом T ; $0 \leq h_{ij}(t) \leq H$. Очевидно, уравнения (1) включают в себя также системы уравнений в конечных разностях.

Наряду с системой (1) рассмотрим уравнения

$$\begin{aligned} \frac{dy_i}{dt} = & \sum_{j=1}^n q_{ij}(t) y_j(t - g_{ij}(t)) \\ & (i = 1, 2, \dots, n), \end{aligned} \quad (2)$$

где $q_{ij}(t)$ — непрерывные, $g_{ij}(t) \geq 0$ — кусочно-непрерывные периодические функции.

* Приведенные в заметке результаты пересекаются с результатами Л. Э. Эльсгольца, полученными иным путем (Периодические решения квазилинейных и дифференциальных уравнений с запаздывающим аргументом. Доклад на III Всесоюзном математическом съезде).

Теорема 1. Если решение $y_1 = \dots = y_n = 0$ уравнений (2) асимптотически устойчиво*, то можно указать положительные числа δ , γ и L такие, что при выполнении неравенств

$$\begin{aligned} |p_{ij}(t) - q_{ij}(t)| < \delta, \quad |h_{ij}(t) - g_{ij}(t)| < \gamma, \\ |\varphi_i(x_1'', \dots, x_n'', t) - \varphi_i(x_1', \dots, x_n', t)| < L \sum_{j=1}^n |x_j'' - x_j'| \end{aligned} \quad (3)$$

система уравнений (1) имеет единственное периодическое решение, асимптотически устойчивое по Ляпунову.

Примечание. В случае отсутствия запаздываний ($h_{ij} = g_{ij} = 0$) теорема совпадает с известными результатами (8).

Доказательство. Пусть $h = \sup [h_{ij}(t), g_{ij}(t)]$. Траектории (1) и (2) рассмотрим в пространстве $\{x(\tau)\}$ (соответственно $\{y(\tau)\}$), где $x(\tau)$ ($y(\tau)$) — n -мерный вектор, компоненты которого — непрерывные функции $x_i(\tau)$ ($y_i(\tau)$) при $-2h \leq \tau \leq 0$; метрика определена нормой $\|x(\tau)\| = \sup [|x_i(\tau)|] (-2h \leq \tau \leq 0)$. Элементом траектории, соответствующим моменту t , будет кривая $x(t + \tau)$ (соответственно $y(t + \tau)$) при $-2h \leq \tau \leq 0$. Для рассматриваемых здесь вопросов несущественно, с какого момента времени начинается рассмотрение решений, поэтому всегда можно предполагать решение определенным при $t_0 - 2h \leq t \leq t_0$. Везде в дальнейшем функции переменной τ определены при $-2h \leq \tau \leq 0$.

Пусть $\theta = \max [T, 4h]$. Элементы траекторий (2) $y(t_0 + \theta + \tau)$ при начальных данных $\|y(t_0 + \tau)\| = 1$ содержатся в семействе функций $\{z(\tau)\}$, удовлетворяющих условиям

$$\|z(\tau)\| \leq M, \quad |z_i(\tau_2) - z_i(\tau_1)| \leq M |\tau_2 - \tau_1|,$$

где M — постоянная. Используя компактность $\{z(\tau)\}$ и отрезка $0 \leq t_0 \leq T$, непрерывную зависимость решений (2) от начальных данных (при $t \geq t_0$) (9) и линейность уравнений (2), нетрудно проверить выполнение неравенств

$$\|y(t + \tau)\| \leq B \|y(t_0 + \tau)\| e^{-\alpha(t-t_0)} \quad \text{при } t \geq t_0, \quad 0 \leq t_0 \leq T \quad (4)$$

($\alpha > 0$, B — постоянные). При этих условиях существует функционал $v(x(\tau), t)$, удовлетворяющий оценкам (10)

$$\lim_{\Delta t \rightarrow +0} \frac{\Delta v(y(t + \tau), t)}{\Delta t} < -\frac{1}{2} \|y(t + \tau)\|; \quad (5)$$

$$|v(x''(\tau), t) - v(x'(\tau), t)| \leq N \|x''(\tau) - x'(\tau)\|;$$

$$A \|x(\tau)\| \leq v(x(\tau), t) \leq K \|x(\tau)\|, \quad (6)$$

где N, K, A — положительные постоянные.

Подставляя в функционал v вместо $x(\tau)$ элементы решения $x(t + \tau)$ системы (1), получим оценку

$$\overline{\lim}_{\Delta t \rightarrow +0} \frac{\Delta v}{\Delta t} \Big|_{(1)} = \overline{\lim}_{\Delta t} \frac{\Delta v}{\Delta t} \Big|_{(2)} + (N_1 \delta + N_2 \gamma + N_3 L) \|x(t + \tau)\| + N_4 F$$

при $t > t_0 + \theta$, (7)

где $F = \max [|f_i(t)|]$; N_1, N_2, N_3, N_4 — постоянные.

Аналогичная оценка получится, если вместо $x(\tau)$ подставить разность $x''(t + \tau) - x'(t + \tau)$ двух решений (1), а именно

$$\lim_{\Delta t \rightarrow +0} \frac{\Delta v}{\Delta t} \Big|_{\text{вдоль } x''(t) - x'(t)} \leq \left(-\frac{1}{2} + N_1 \delta + N_2 \gamma + N_3 L \right) \|x''(t + \tau) - x'(t + \tau)\|$$

при $t \geq t_0 + \theta$. (8)

* Имеется в виду определение устойчивости из статьи (7).

Из оценок (6), (7), (8) следует существование чисел $C > 0$ и m (m — натуральное число) таких, что отображение $x(t_0 + \tau) \rightarrow x(t_0 + mT + \tau)$ семейства функций $\alpha(x(t_0 + \tau), t_0) \leq C$ является сжатым ⁽¹¹⁾, если числа δ, γ, L удовлетворяют неравенству $\delta N_1 + \gamma N_2 + L N_3 < 1/2$. Таким образом, существует одна и только одна начальная кривая $x^*(t_0 + \tau) \rightarrow x^*(t_0 + mT + \tau) = x^*(t_0 + \tau)$, т. е. существует единственное (в силу сжатости изображения — асимптотически устойчивое) периодическое решение $x^*(t + \tau)$ с периодом lT ($l \leq m$). Используя единственность периодического решения, нетрудно проверить, что число l можно выбрать равным 1. Теорема доказана.

Из приведенных выше оценок следует равномерная ограниченность периодических решений, соответствующих различным функциям $f_i(t)$, если только эти функции ограничены по модулю одним и тем же числом F .

Будем называть периодическое решение $x^*(t, \mu)$ системы уравнений

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1(t - h_{i1}(t, \mu)), \dots, x_n(t - h_{in}(t, \mu)), t, \mu) \quad (9)$$

устойчивым по параметру μ , если при $\mu = 0$ эта система имеет изолированное периодическое решение $x^*(t, 0)$ и для любого $\varepsilon > 0$ можно указать число $\delta > 0$ такое, что при всех $|\mu| < \delta$ система (9) имеет единственное периодическое решение такое, что $|x_i^*(t, 0) - x_i^*(t, \mu)| < \varepsilon$. Уже при отсутствии запаздываний в общем случае периодическое решение, как известно ⁽¹²⁾, неустойчиво по μ . Однако в рассматриваемом здесь частном случае такая устойчивость имеет место.

Теорема 2. Если решение $y_1 = \dots = y_n = 0$ системы уравнений (2) асимптотически устойчиво, то периодическое решение уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n (q_{ij}(t) + \mu p_{ij}(t)) x_j(t - [g_{ij}(t) + \mu h_{ij}(t)]) + f_i(t) + \\ + \mu \varphi_i(x_1(t - [g_{i1}(t) + \mu h_{i1}(t)]), \dots, x_n(t - [g_{in}(t) + \mu h_{in}(t)]), t) \end{aligned} \quad (10)$$

устойчиво по параметру μ .

Здесь $p_{ij}, q_{ij}, f_i, \varphi_j$ — непрерывные, h_{ij}, g_{ij} — кусочно-непрерывные периодические (периода T) ограниченные функции времени, причем функции φ_i удовлетворяют условиям (3); так как рассматриваются лишь уравнения с запаздываниями аргумента, то предполагается выполнение неравенства

$$g_{ij}(t) + \mu h_{ij}(t) \geq 0.$$

Доказательство. Существование и единственность периодического решения $x^*(t, \mu)$ системы (10) при $|\mu| < \mu_0$ (μ_0 — некоторая положительная постоянная) следует из теоремы 1. Разность $x(t, \mu) - x(t, 0)$ удовлетворяет уравнениям $(x(t, \mu) - \text{любое решение (10)})$

$$\frac{d[x_i(t, \mu) - x_i(t, 0)]}{dt} = \sum_{j=1}^n q_{ij}(t) (x_j(t - g_{ij}(t), \mu) - x_j(t - g_{ij}(t), 0)) + R_i,$$

причем добавки R_i удовлетворяют неравенству (при $t > t_0 + \theta$) $|R_i| \leq \mu R$ (R — постоянная) для всех $x(t, \mu)$, удовлетворяющих условию $\|x(t + \tau, \mu) - x^*(t + \tau, 0)\| < \eta$, где η — достаточно малое положительное число.

Подставляя в функционал v (5) вместо $x(\tau)$ разность $x(t + \tau, \mu) - x^*((t + \tau), 0)$, получим оценку

$$\lim_{\Delta t \rightarrow +0} \frac{\Delta v}{\Delta t} < -\frac{1}{2} \|x(t + \tau, \mu) - x^*(t + \tau, 0)\| + \mu N_5 R$$

$\sqrt{5}$ — постоянная), из которой следует, что при достаточно малом μ траектория $x(t, \mu)$ не выйдет из ε -окрестности решения $x^*(t, 0)$, если только начальные кривые $x^*(t_0 + \tau, 0)$ и $x(t_0 + \tau, \mu)$ достаточно близки. Так как $x(t, \mu) \rightarrow x^*(t, \mu)$ при $t \rightarrow \infty$ (в силу теоремы 1), то периодическое решение $x^*(t, \mu)$ также должно лежать в ε -окрестности $x^*(t, 0)$. Теорема доказана*.

Предположим теперь, что функции h_{ij} , g_{ij} , f_i , φ_i , q_{ij} , p_{ij} имеют непрерывные производные до $(n+1)$ -го порядка включительно. Иногда периодическое решение $x^*(t, \mu)$ системы (10) целесообразно искать в виде суммы

$$x^*(t, \mu) = x_{(0)}(t) + \mu x_{(1)}(t) + \dots + \mu^n x_{(n)}(t) + R_n(t, \mu). \quad (11)$$

Сумма $\sum_{j=1}^n x_{(j)}(t) \mu^j$ представляет решение $x^*(t, \mu)$ с точностью до μ^n в том смысле, что $R_n(t, \mu) = o(\mu^n)$. Действительно, подставим (11) в (10); разлагая $x_{(k)}(t - [g + \mu h])$ по степеням μ , и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях μ , получим уравнения для $x_{(k)}(t)$ ($k = 1, 2, \dots, n$) $x_{n+1}(t) = R_n(t, \mu) / \mu^{n+1}$:

$$\frac{dx_{i(k)}}{dt} = \sum_{j=1}^n q_{ij}(t) x_{j(k)}(t - g_{ij}(t)) + f_{i(k)}(t) \quad (k = 0, 1, 2, \dots, n); \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_{i(n+1)}}{dt} = & \sum_{j=1}^n q_{ij}(t) x_{j(n+1)}(t - [g_{ij}(t) + \mu h_{ij}(t)]) + f_{i(n+1)}(t) + \\ & + \mu \varphi_i(x_{j(n+1)}(t - [g_{ij}(t) + \mu h_{ij}(t)]), (t, \mu), \end{aligned}$$

где периодические функции $f_{i(k)}$, φ_i выражаются через h_{ij} , f_i , $x_{i(l)}(t)$, $x_{j(l)}^{(m)}$, $\partial x_{j_1}^{m_1} / \partial x_{j_2}^{m_2} \dots \partial x_{j_r}^{m_r}$ при $l < k$, $m \leq k$. Согласно теореме 1 каждое уравнение (12) при $|\mu| < \mu_0$ имеет единственное периодическое решение $x_{(k)}(t)$, $x_{(n+1)}(t, \mu)$, причем, вследствие примечания в конце доказательства теоремы 1, решение $x_{(n+1)}(t, \mu)$ ограничено равномерно по μ при $|\mu| < \mu_0$, что и доказывает наше утверждение. Представление решения в виде

суммы $\sum_{j=1}^n x_{(j)}(t) \mu^j$ легко просчитывается в случае, если q_{ij} и g_{ij} — постоянные, а p_{ij} , h_{ij} , φ_i , f_i — тригонометрические многочлены, так как, очевидно, в этом случае периодические решения n первых систем (12) имеют вид $x_{i(k)} = \sum a_v \exp(i \frac{2\pi}{T} vt)$.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
16 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Э. Эльсгольц, Качественные методы в математическом анализе, 1955, стр. 249—258. ² N. Minorsky, J. Appl. Mech., 9, 2 (1942). ³ Г. С. Горелик, УТФ, 9, в. 50 (1939). ⁴ К. Ф. Теодорчик, Автоколебательные системы, 1952. ⁵ Я. З. Цыпкин, Радиотехника, 2, в. 1 (1949). ⁶ T. Yoshizawa, Mem. College Sci. Univ. Kyoto, A 28, № 2 (1954). ⁷ Л. Э. Эльсгольц, Усп. матем. наук, 9, 4, 5 (1954). ⁸ Н. Я. Ляшенко, ДАН, 104, № 2, 177 (1955). ⁹ А. Д. Мышкис, Усп. матем. наук, 4, 5, 99 (1949). ¹⁰ Н. Н. Красовский, Прикл. матем. и мех., 0, в. 2 (1956). ¹¹ В. В. Немыцкий, Усп. матем. наук, 1, 1 (1936). ¹² И. Г. Маллин, Методы Ляпунова и Пуанкаре в теории нелинейных колебаний, М.—Л., 1949.

* Здесь доказано существование единственного периодического решения системы (10). Если условия (3) выполняются лишь в окрестности порождающего решения $x(t, 0)$, то единственность периодического решения $x(t, \mu)$ будет доказана лишь в окрестности этого порождающего решения.

Д. В. БЕКЛЕМИШЕВ

О СИЛЬНО МИНИМАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ РИМАНОВА ПРОСТРАНСТВА

(Представлено академиком П. С. Александровым 30 XII 1956)

1°. Различные связи двумерных минимальных поверхностей с комплексно-аналитическими поверхностями отмечались Шварцем (1), Эйзенхартом (2), Боровкой (3) и др. Однако их результаты не могут быть перенесены на любые минимальные поверхности при числе измерений, большем двух. В настоящей заметке вводится класс минимальных поверхностей, которые столь же тесно связаны с комплексно-аналитическими поверхностями соответствующего числа измерений, как двумерные минимальные поверхности с комплексно-аналитическими поверхностями двух вещественных измерений.

Сильно минимальной поверхностью N -мерного риманова пространства назовем поверхность $2n$ измерений, если для нее существует репер первого порядка, в котором ее второй фундаментальный объект Λ_{pq}^ξ (4) и метрический тензор g_{pq} удовлетворяют равенствам

$$\begin{aligned}\Lambda_{ij}^\xi &= -\Lambda_{n+i, n+j}^\xi, & \Lambda_{n+i, j}^\xi &= \Lambda_{i, n+j}^\xi, \\ g_{ij} &= g_{n+i, n+j}, & g_{i, n+j} &= -g_{n+i, j}, \\ i &= 1, \dots, n, & \xi &= 2n+1, \dots, N, \quad p = 1, \dots, 2n.\end{aligned}\tag{1}$$

2°. Теорема 1. Для того чтобы $2n$ -мерная поверхность N -мерного риманова пространства была сильно минимальной, необходимо, чтобы выполнялись равенства

$$A^{\xi_1 \dots \xi_{2k-1}} \equiv \Lambda_{[p_1}^{\xi_1} \Lambda_{p_2}^{\xi_2} \dots \Lambda_{p_{2k-1}] }^{\xi_{2k-1}} = 0 \quad (k = 1, \dots, n).\tag{A}$$

Для доказательства фиксируем нормальные векторы репера e_ξ и произведем следующее преобразование касательных векторов репера:

$$E_j = \frac{1}{2} e_j + \frac{1}{2} e_{n+j}, \quad E_{\bar{j}} = \frac{1}{2i} e_j - \frac{1}{2i} e_{n+j} \quad (\bar{j} = \bar{1}, \dots, \bar{n}).$$

В преобразованном репере $(E_i, E_{\bar{i}}, e_\xi)$ равенства (1) примут вид

$$\Lambda_{ij}^\xi = 0, \quad \Lambda_{\bar{i}\bar{j}}^\xi = 0, \quad g_{ij} = g_{\bar{i}\bar{j}} = 0.\tag{1'}$$

Из (1') непосредственно следует выполнение условия (A).

З а м е ч а н и я 1. Условие (A) содержит в себе равенство $\Lambda_p^{\xi} = 0$. Это значит, что сильно минимальные поверхности минимальны.

2. Тензоры $A^{\xi_1 \dots \xi_{2k-1}}$ являются тензорами средних кривизин в нечетномерных направлениях.

3. Условие (A) является достаточным в случаях $n = 1$, $N - 2n = 1$. Все двумерные минимальные поверхности сильно минимальны.

3°. Переходим к выяснению связей сильно минимальных поверхностей с комплексно-аналитическими поверхностями.

Кэлеровым многообразием называется комплексно-аналитическое многообразие, на котором задан метрический тензор, удовлетворяющий условиям $g_{J\bar{K}} = \bar{g}_{\bar{K}J}$, $Dg_{J\bar{K}}[dz^J d\bar{z}^{\bar{K}}] = 0$ ($J = 1, \dots, N$), где z^J — локальные координаты на многообразии.

Мы отнесем кэлерово многообразие к подвижному реперу, компоненты инфинитезимального смещения которого суть комплексные линейные дифференциальные формы ω^J , $\omega_{\bar{K}}$. Имеют место структурные уравнения

$$D\omega^J = [\omega^K \omega_{\bar{K}}^J], \quad D\omega_{\bar{K}}^J = [\omega_K^L \omega_L^J] + R_{KL\bar{M}}^J [\omega^L \omega^{\bar{M}}],$$

$$dg_{J\bar{K}} = g_{J\bar{L}} \omega_{\bar{K}}^{\bar{L}} + g_{L\bar{K}} \omega_L^J.$$

Мы будем обозначать $\omega^{\bar{J}} = \bar{\omega}^J$, $\omega_{\bar{K}}^{\bar{J}} = \bar{\omega}_{\bar{K}}^J$.

Если выписать и комплексно-сопряженные уравнения, то полученную систему можно рассматривать как структурные уравнения $2N$ -мерного риманова многообразия, записанные в комплексно-сопряженных координатах. При этом движения репера, определяемые формами ω^P , $\omega_{\bar{Q}}^P$ ($P = 1, \dots, N, \bar{1}, \dots, \bar{N}$), ограничены равенствами

$$\omega_{\bar{K}}^{\bar{J}} = 0, \quad \omega_K^J = 0.$$

Если мы освободимся от этого ограничения, то получим риманово многообразие, которое, назовем кэлеровым многообразием, лишенным комплексной структуры.

Поверхность кэлерова многообразия, вообще говоря, не комплексно-аналитическая, локально может быть задана дифференциальными уравнениями

$$\omega^J = \Lambda_k^J \pi^k + \Lambda_{\bar{k}}^J \pi^{\bar{k}} \quad (\underline{k} = 1, \dots, n; \bar{k} = \bar{1}, \dots, \bar{n}),$$

где π^k , $\pi^{\bar{k}} = \bar{\pi}^{\bar{k}}$ суть инвариантные формы комплексно-аналитической группы преобразований параметров.

Величины Λ_k^J образуют компоненты дифференциально-геометрического объекта в кэлеровом многообразии, который мы назовем объектом аналитичности. Равенство $\Lambda_{\bar{k}}^J = 0$ характеризует комплексно-аналитические поверхности.

Теорема 2. Поверхности кэлерова многообразия, вдоль которых объект аналитичности ковариантно постоянен, являются сильно минимальными поверхностями в кэлеровом многообразии, лишенном комплексной структуры.

Следствие. Комплексно-аналитические поверхности кэлерова многообразия сильно минимальны в кэлеровом многообразии, лишенном комплексной структуры.

Доказательство теоремы опирается на следующее утверждение: если на поверхности риманова пространства существует репер нулевого порядка, в котором второй фундаментальный объект и метрический тензор поверхности удовлетворяют соотношениям

$$\Lambda_{ij}^P = -\Lambda_{n+i, n+j}^P, \quad \Lambda_{i, n+j}^P = \Lambda_{n+i, j}^P, \quad g_{ij} = g_{n+i, n+j}, \quad g_{i, n+j} = -g_{n+i, j},$$

то такая поверхность сильно минимальна.

Замечание. Так как здесь всюду речь идет только о локальном строении кэлерова многообразия, то во всех рассуждениях его можно

заменить A -пространством Широкова ⁽⁵⁾ или, что то же, псевдокэлеровым пространством (см., например, ⁽⁶⁾).

4°. Пусть дано N -мерное унитарное пространство U_N , т. е. комплексное линейное векторное пространство с вещественным скалярным произведением, и пусть E_J есть базис в U_N . Вещественной плоскостью пространства U_N при данном базисе мы назовем совокупность вещественных линейных комбинаций векторов E_J ; обозначим ее $R_N(E_J)$. Отображение $z^J E_J \rightarrow \frac{z^J + \bar{z}^J}{2} E_J$ назовем проектированием вектора $z^J E_J$ на $R_N(E_J)$.

Комплексно-аналитическую поверхность унитарного пространства зададим уравнением $z^J = F^J(p^i)$ ($i = 1, \dots, n$), где F^J — аналитические функции комплексных параметров p^i . Далее всюду будем предполагать $2n < N$.

Теорема 3. *Комплексно-аналитическая поверхность унитарного пространства проектируется на вещественную плоскость $R_N(E_J)$ в сильно минимальную поверхность при некотором базисе E_J .*

Аналогично проектированию на $R_N(E_J)$ может быть построено проектирование на мнимую плоскость $I_N(E_J) = R_N(iE_J)$. Проекции аналитической поверхности на $R_N(E_J)$ и $I_N(E_J)$ назовем сопряженными сильно минимальными поверхностями. Отображая $I_N(E_J)$ на $R_N(E_J)$ по формулам $y^J(iE_J) \rightarrow y^J E_J$, получим в $R_N(E_J)$ пару сопряженных сильно минимальных поверхностей. Эти поверхности наложимы, в соответствующих точках их касательные плоскости параллельны, так же как и соприкасающиеся плоскости любого порядка. Здесь имеется полная аналогия с сопряженными двумерными минимальными поверхностями в трехмерном евклидовом пространстве.

5°. Будем рассматривать евклидово пространство \mathcal{E}_N как вещественную плоскость $R_N(E_J)$ в унитарном пространстве U_N .

Теорема 4. *Если в $\mathcal{E}_N \equiv R_N(E_J)$ задана сильно минимальная поверхность S^* , то в U_N с произволом, определяемым постоянными, может быть построена аналитическая поверхность S , проектирующаяся в S^* .*

Это утверждение для минимальных поверхностей в \mathcal{E}_3 дается формулами Шварца.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. Г. Ф. Лаптеву за руководство и помощь в работе

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Schwartz, *Gesamm. Math. Abhandl.*, 1, Berlin, 1890, S. 179. ² L. P. Eisenhart, *Am. J. Math.*, 34, 215 (1912). ³ О. Богатка, *Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk*, 214, 1 (1935). ⁴ Г. Ф. Лаптев, *Тр. Моск. матем. общ.*, 2 (1953). ⁵ П. А. Широков, *Изв. Казанск. физ.-матем. общ.*, 25, 86 (1925). ⁶ A. Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Paris, 1955, p. 227, 251.

Ю. Г. ЛУМИСТЕ

ГЕОМЕТРИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ V_{2n} В ПРОСТРАНСТВЕ R_{2N}

(Представлено академиком П. С. Александровым 3 XII 1956)

1. Комплексно-аналитической поверхностью V_{2n} в евклидовом пространстве R_{2N} называется поверхность, которую можно в ортогональных координатах $x^J, x^{\bar{J}}$ ($J = 1, \dots, N; \bar{J} = N + J$) представить уравнениями

$$x^J + ix^{\bar{J}} = f^J(u^k + iu^{\bar{k}}) \quad (k = 1, \dots, n),$$

где $f^J(\omega^k)$ — аналитические функции от n комплексных переменных $\omega^1, \dots, \omega^n$.

В случае $n = 1$ такие поверхности рассматривали Коммерелл и Эйзенхарт ⁽¹⁾ при $N = 2$ и Боровка ⁽²⁾ при любом N . Они доказали, что V_{2n} в R_{2n} является комплексно-аналитической тогда и только тогда, если все ее индикатрисы нормальной кривизны являются окружностями. Поверхность в этом случае является поверхностью переноса своих изотропных кривых.

В настоящей статье дается геометрическая характеристика комплексно-аналитической V_{2n} в R_{2N} .

2. Комплексно-аналитическая V_{2n} в R_{2N} рассматривается как образ аналитической поверхности W_n унитарного пространства $U_N(i)$ при изометрическом отображении $U_N(i) \rightarrow R_{2N}$, при котором вектор $\xi^J \varepsilon_J \in U_N(i)$ отображается в вещественный вектор $x^J e_J + x^{\bar{J}} e_{\bar{J}} \in R_{2N}$ с $x^J = x^{\bar{J}} = \bar{\xi}^{\bar{J}}$, где $e_J, e_{\bar{J}} = \bar{e}_J$ векторы в R_{2N} , лежащие, соответственно, в двух мнимых комплексно-сопряженных вполне изотропных направлениях I_N, \bar{I}_N , так, что $(e_J, e_{\bar{K}}) = (\varepsilon_J \varepsilon_K)$. Образом прямой $\theta(\xi^J \varepsilon_J) \in U_N(i)$, проходящей через начальную точку репера, является двумерная комплексно-аналитическая плоскость $(\theta \xi^J) e_J + (\bar{\theta} \bar{\xi}^{\bar{J}}) e_{\bar{J}} \in R_{2N}$, определяемая двумя комплексно-сопряженными векторами в направлениях I_N, \bar{I}_N .

Аналитический подвижной репер в $U_N(i)$, формулами инфинитезимального перемещения которого являются

$$dM = \pi^J \varepsilon_J, \quad d\varepsilon_J = \pi^{\bar{K}} \varepsilon_K,$$

отображается в репер, перемещение которого определяется формулами

$$dM = \omega^J e_J + \omega^{\bar{J}} e_{\bar{J}}, \quad de_J = \omega^{\bar{K}}_J e_K, \quad de_{\bar{J}} = \omega^{\bar{K}}_{\bar{J}} e_{\bar{K}},$$

где

$$\omega^{\bar{J}} = \bar{\omega}^J = \bar{\pi}^J, \quad \omega^{\bar{K}}_{\bar{J}} = \bar{\omega}^{\bar{K}}_{\bar{J}} = \bar{\pi}^{\bar{K}}_{\bar{J}}, \quad (1)$$

е. образ репера перемещается так, что

$$\omega^{\bar{K}}_J = \omega^K_{\bar{J}} = 0. \quad (2)$$

3. Теорема Вещественная неизотропная поверхность V_{2n} в евклидовом пространстве R_{2N} является комплексно-аналитической тогда и только тогда, если:

1°. Она окажется поверхностью переноса двух мнимых комплексно-сопряженных вполне изотропных аналитических поверхностей X_n, \bar{X}_n .

2° Поверхности X_n, \bar{X}_n лежат соответственно в двух плоских образующих I_N, \bar{I}_N изотропного конуса, пересекающихся только в точке поверхности.

Комплексно-аналитическая поверхность V_{2n} принадлежит, следовательно, к классу минимальных поверхностей с двумя изотропными сопряженными направлениями I_n, \bar{I}_n .

Необходимость. Комплексно-аналитическая $V_{2n} \subset R_{2N}$ является образом аналитической поверхности $W_n \subset U_N(i)$ при отображении $U_N(i) \rightarrow R_{2N}$. Аналитический подвижной репер присоединяется к точке M поверхности W_n так, чтобы векторы ε_i ($i, j, \dots = 1, \dots, n$) лежали в касательной плоскости к W_n в точке M . Тогда $\pi^\alpha = 0$ ($\alpha, \beta, \dots = n+1, \dots, N$). Продолжение этих уравнений приводит к уравнениям $\pi_i^\alpha = \Lambda_{ij}^\alpha \pi^j$.

Подвижной репер, который присоединяется к V_{2n} при отображении $U_N(i) \rightarrow R_{2N}$, перемещается, в силу (1) и (2), так, что

$$\begin{aligned}\bar{\omega}_i^j &= \omega_i^j = \bar{\omega}_i^\alpha = \omega_i^\alpha = \bar{\omega}_\alpha^\beta = \omega_\alpha^\beta = 0, \\ \omega_i^\alpha &= \Lambda_{ij}^\alpha \omega^j, \quad \bar{\omega}_i^\alpha = \Lambda_{ij}^\alpha \bar{\omega}^j.\end{aligned}$$

Системы $\omega^i = 0, \bar{\omega}^i = 0$ окажутся обе вполне интегрируемыми, и направления I_n, \bar{I}_n , построенные на векторы $e_i, e_{\bar{i}}$, огибают семейства вполне изотропных подповерхностей X_n и \bar{X}_n .

Необходимость условий 1° и 2° следует теперь из формул

$$\begin{aligned}de_i &= \omega_i^j e_j + \Lambda_{ij}^\alpha \omega^j e_\alpha, \quad de_\alpha = \omega_\alpha^i e_i + \omega_\alpha^\beta e_\beta, \\ de_{\bar{i}} &= \bar{\omega}_{\bar{i}}^{\bar{j}} e_{\bar{j}} + \bar{\Lambda}_{\bar{i}\bar{j}}^\alpha \bar{\omega}^{\bar{j}} e_{\bar{\alpha}}, \quad de_{\bar{\alpha}} = \bar{\omega}_{\bar{\alpha}}^{\bar{i}} e_{\bar{i}} + \bar{\omega}_{\bar{\alpha}}^{\bar{\beta}} e_{\bar{\beta}}.\end{aligned}$$

Достаточность. Подвижной репер к точке M поверхности $V_{2n} \subset R_{2N}$ присоединяется так, чтобы векторы $e_i, e_{\bar{i}} = \bar{e}_i$ были касательными соответственно к подповерхностям X_n, \bar{X}_n , а $e_\alpha, e_{\bar{\alpha}}$ лежали в плоскостях I_N, \bar{I}_N и были ортогональны соответственно к $e_{\bar{i}}, e_i$. Тогда $g_{ij} = g_{\bar{i}\bar{j}} = g_{\alpha\beta} = g_{\bar{\alpha}\bar{\beta}} = g_{i\alpha} = g_{\bar{i}\bar{\alpha}} = g_{\alpha\bar{i}} = g_{\bar{\alpha}\bar{i}} = 0$ и

$$\omega^\alpha = \bar{\omega}^\alpha = 0. \quad (3)$$

Из условия 1° следует, что в формулах инфинитезимального перемещения репера формы $\omega_i^j, \bar{\omega}_i^\alpha, \bar{\omega}_\alpha^i, \omega_\alpha^\beta$ и $\omega_i^j, \bar{\omega}_i^\alpha, \omega_\alpha^i, \bar{\omega}_\alpha^\beta$ выражаются только, соответственно, через ω^k и $\bar{\omega}^k$. Из условия 2° следует, что те же самые формы выражаются только, соответственно, через ω^k и $\bar{\omega}^k$. Следовательно,

$$\bar{\omega}_i^j = \bar{\omega}_i^\alpha = \bar{\omega}_\alpha^i = \bar{\omega}_\alpha^\beta = \omega_i^j = \omega_i^\alpha = \omega_\alpha^i = \omega_\alpha^\beta = 0. \quad (4)$$

Внешнее дифференцирование уравнений (3) приводит к уравнениям

$$[\omega^i \omega_\alpha^i] = 0, \quad [\bar{\omega}^i \bar{\omega}_\alpha^i] = 0. \quad (5)$$

Система пфаффовых уравнений

$$dM = \omega^i \varepsilon_i, \quad d\varepsilon_i = \omega_i^j \varepsilon_j + \omega_i^\alpha \varepsilon_\alpha, \quad d\varepsilon_\alpha = \omega_\alpha^i \varepsilon_i + \omega_\alpha^\beta \varepsilon_\beta,$$

где $\omega^i, \omega_i^j, \omega_i^\alpha, \omega_\alpha^i, \omega_\alpha^\beta$ — заданные формы инфинитезимального перемещения репера, присоединенного к V_{2n} , оказывается теперь, в силу (4), (5) структурных уравнений пространства R_{2N} , вполне интегрируемой определяет некоторую n -мерную поверхность W_n в пространстве $U_N(i)$ метрическим тензором

$$\gamma_{ij} = \bar{\gamma}_{ji} = g_{ij}, \quad \gamma_{i\alpha} = 0, \quad \gamma_{\alpha\beta} = \bar{\gamma}_{\beta\alpha} = g_{\alpha\beta}.$$

Так как $D\omega^i = [\omega^j \omega_j^i] \equiv 0 \pmod{\omega^h}$, то $\omega^i = a_h^i dw^h$, и $dM = M_h dw^h$, где $M_h = a_h^i \varepsilon_i$. Следовательно, $\partial M / \partial \bar{\omega}^h = 0$ и радиус-вектор точки поверхности W_n является аналитической функцией от n комплексных параметров w^h . образом поверхности W_n при отображении $U_N(i) \rightarrow R_{2N}$ является рассматриваемая поверхность V_{2n} .

4. Возникает вопрос о связи между теоремой и результатом Коммерелла и Эйзенхарта.

Пусть одномерное направление, касательное к комплексно-аналитической V_{2n} в R_{2N} , вращается в комплексно-аналитическом двумерном направлении. Оказывается (³), что конец соответствующего вектора нормальной кривизны описывает окружность, лежащую в комплексно-аналитическом двумерном направлении нормальной плоскости.

Комплексно-аналитическая поверхность V_{2n} удовлетворяет, таким образом, некоторому условию, которое является обобщением условия Коммерелла — Эйзенхарта. Однако это условие не является в общем случае достаточным.

В частном случае, когда $N = n + 1$ и нормальная плоскость поверхности V_{2n} имеет положительно-определенную метрику, условие 2° теоремы можно все же заменить следующим условием:

2'. При вращении касательного направления в двумерном направлении, определяемом двумя комплексно-сопряженными направлениями, касательными, соответственно, к X_n, \bar{X}_n , конец соответствующего вектора нормальной кривизны описывает окружность в двумерной нормальной плоскости.

Пусть векторы $e_i, e_{\bar{i}} = \bar{e}_i, e_N, e_{\bar{N}}$ подвижного репера, присоединенного к точке поверхности V_{2n} , направлены так, что

$$g_{i\bar{j}} = g_{\bar{j}i} = g_{NN} = g_{\bar{N}\bar{N}} = g_{iN} = g_{i\bar{N}} = g_{\bar{i}N} = g_{\bar{i}\bar{N}} = 0, \\ \Lambda_{i\bar{j}}^N = \Lambda_{i\bar{j}}^{\bar{N}} = 0. \quad (6)$$

Из условия 1° следует, что $\bar{\omega}_i^j = \bar{\Gamma}_{ik}^j \omega^k, \bar{\Gamma}_{ik}^j = \bar{\Gamma}_{ki}^j$. Если подставить это выражение в дифференциальное следствие из (6₁), получается уравнение

$$g_{i\bar{i}} \bar{\Gamma}_{jk}^i + g_{\bar{j}\bar{j}} \bar{\Gamma}_{ik}^{\bar{i}} = 0.$$

Циклирование этого уравнения по индексам i, j, k дает три уравнения, из которых следует, что $\bar{\Gamma}_{ik}^j = 0$, т. е. $\bar{\omega}_i^j = 0$. Аналогично доказывается, что $\omega_i^j = 0$. Дифференцирование (6_{3,4}) приводит к результатам $\omega_{\bar{N}}^N = \omega_N^{\bar{N}} = 0$.

Так как вектор нормальной кривизны, соответствующий направлению $\omega^i = \theta \xi^i, \bar{\omega}^{\bar{i}} = \bar{\theta} \bar{\xi}^{\bar{i}}$, равен Φ / ds^2 , где

$$\Phi = (\varphi^N \theta^2 + \psi^{\bar{N}} \bar{\theta}^2) e_N + (\varphi^{\bar{N}} \bar{\theta}^2 + \psi^N \theta^2) e_{\bar{N}}, \\ \varphi^N = \Lambda_{i\bar{j}}^N \xi^i \bar{\xi}^{\bar{j}}, \quad \psi^{\bar{N}} = \Lambda_{i\bar{j}}^{\bar{N}} \bar{\xi}^{\bar{i}} \xi^i, \quad \varphi^{\bar{N}} = \Lambda_{i\bar{j}}^{\bar{N}} \bar{\xi}^{\bar{i}} \xi^i, \quad \psi^N = \Lambda_{i\bar{j}}^N \xi^i \bar{\xi}^{\bar{j}},$$

то условие 2' пишется в виде тождества

$$(\Phi, \Phi) \equiv C ds^4 \quad (7)$$

по отношению к $\theta, \bar{\theta}$, где C не зависит от $\theta, \bar{\theta}$.

Из вещественности вектора Φ и тождества (7) следует, что $\Phi^N \equiv \Phi^{\bar{N}} \equiv 0$ тождественно по отношению к ξ^i , т. е. $\Lambda_{ij}^N = \Lambda_{ij}^{\bar{N}} = 0$, и, следовательно, $\omega_N^i = \omega_{\bar{N}}^i = \omega_i^{\bar{N}} = \omega_i^N = 0$.

Теперь нетрудно убедиться, что условие 2° выполнено.

Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова и

Тартуский государственный университет

Поступило

30 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Схоутен, Д. Дж. Стройк, Введение в новые методы дифференциальной геометрии, 2, 1948. ² О. Вогт-Вика, Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk, 214, 1 (1935). ³ М. З. Осипова, Автореферат кандидатской диссертации, Моск. гор. пед. инст. им. Потемкина, 1954.

Г. И. НАТАНСОН

К ТЕОРИИ ПРИБЛИЖЕНИЯ ФУНКЦИЙ ЛИНЕЙНЫМИ
КОМБИНАЦИЯМИ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ ЗАДАЧИ
ШТУРМА — ЛИУВИЛЛЯ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 10 XII 1956)

Как известно ⁽¹⁾, задача Штурма — Лиувилля

$$U''(x) + [\lambda - B(x)] U(x) = 0, \quad (1)$$

$$U'(0) - hU(0) = 0, \quad U'(\pi) + HU(\pi) = 0, \quad (2)$$

где функция $B(x)$ задана и непрерывна на $[0, \pi]$; h и H — вещественные числа (не обязательно положительные), имеет бесконечную последовательность простых собственных чисел $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots$ и соответствующие этим числам собственные функции $U_0(x), U_1(x), U_2(x), \dots$. Известно также ⁽¹⁾, что функции $U_n(x)$ равномерно на $[0, \pi]$ представляются асимптотической формулой

$$U_n(x) = \cos nx + O(n^{-1}).$$

Естественно ожидать поэтому, что теория приближения функций линейными комбинациями функций Штурма — Лиувилля имеет много общего с теорией приближения функций тригонометрическими полиномами.

В этом направлении различными авторами были получены интересные и важные результаты. В частности, имеет место следующая теорема.

Теорема ⁽²⁾. Пусть функция $B(x)$ в уравнении Штурма — Лиувилля (1) имеет на $[0, \pi]$ производную порядка $r-1$, непрерывную и ограниченной вариации, и пусть функция $f(x)$ такова, что $f^{(r)}(x) \in \text{Lip } 1$ и

$$f^{(i)}(0) = f^{(i)}(\pi) = 0 \quad \left(i = 0, 1, 2, \dots, 2\left[\frac{r+1}{2}\right] - 1\right).$$

Тогда для каждого натурального n найдется такая линейная комбинация $\Phi_n(x)$ функций $U_k(x)$ ($k = 0, 1, 2, \dots, n$), что для всех $x \in [0, \pi]$

$$|f(x) - \Phi_n(x)| < \frac{A}{n^{r+1}},$$

где постоянная A не зависит от n .

Отметим еще, что для линейных комбинаций $\Phi_n(x)$ функций Штурма — Лиувилля $U_k(x)$ ($k = 0, 1, 2, \dots, n$) Карлсон ⁽³⁾ доказала аналог неравенства С. Н. Бернштейна для производной тригонометрического полинома.

В настоящей заметке формулируются некоторые новые результаты теории приближения функций линейными комбинациями функций Штурма — Лиувилля. Мы будем употреблять следующие обозначения:

$$\|f\| = \max |f(x)|, \quad 0 \leq x \leq \pi;$$

$$\omega(f, \delta) = \sup_{|x-y| \leq \delta} \{|f(x) - f(y)|\};$$

$$E_n^{SL}(f) = \inf_{c_k} \left\{ \max_{x \in [0, \pi]} \left| f(x) - \sum_{k=0}^n c_k U_k(x) \right| \right\}.$$

Заметим, что наилучшее приближение $E_n^{SL}(f)$ достигается, т. е. существует такой линейный агрегат $\Phi_n(x) = \sum_{k=0}^n c_k U_k(x)$, что

$$\max_{x \in [0, \pi]} |f(x) - \Phi_n(x)| = E_n^{SL}(f).$$

Теорема 1*. Пусть функция $B(x)$ в (1) непрерывна. Тогда для любой непрерывной на $[0, \pi]$ функции $f(x)$ будет

$$E_n^{SL}(f) = O(1) \left[\omega\left(f, \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n} \|f\| \right],$$

где для величины $O(1)$ имеется оценка, которая не зависит ни от n , ни от $f(x)$.

Теорема 2. Пусть функция $B(x)$ в (1) имеет $r-1$ производных ограниченной вариации (в случае $r=1$ дополнительно предполагается непрерывность $B^{(0)}(x) = B(x)$). Если $f(x)$ задана на $[0, \pi]$, имеет на этом отрезке r производных, причем $f^{(r)}(x)$ непрерывна, и функции $L^{[i]}f$ ($i = 0, 1, 2, \dots, \left[\frac{r-1}{2}\right]$), где

$$L^{(0)}f = f(x), \quad L^{[1]}f = f''(x) - B(x)f(x), \quad L^{[i]}f = L^{[1]}(L^{[i-1]}f),$$

удовлетворяют граничным условиям (2), то

$$E_n^{SL}(f) = O(n^{-r}) \left[\omega\left(f^{(r)}, \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n} \sum_{m=0}^r \|f^{(m)}\| \right].$$

Граничные условия, налагаемые на функцию $f(x)$ (их число вдвое меньше, чем число условий в приведенной теореме Джексона), аналогичны условиям, рассмотренным Мак-Юэном^(4,5) и Гальбрайтом и Варшавским⁽⁶⁾.

Теорема 3. Пусть $\omega(\delta)$ — функция, удовлетворяющая следующим условиям:

- а) $\omega(\delta)$ непрерывна при $0 \leq \delta < +\infty$;
- б) $0 < \omega(\delta') \leq \omega(\delta'')$ при $0 < \delta' < \delta''$;
- в) $\omega(0) = 0$;
- г) существует такое $K > 1$, что

$$\overline{\lim}_{\delta \rightarrow 0+} \frac{\omega(K\delta)}{\omega(\delta)} < K.$$

Тогда, если

$$E_n^{SL}(f) = O\left(\omega\left(\frac{1}{n}\right)\right),$$

причем от функции $B(x)$ в (1) требуется лишь непрерывность, то

$$\omega(f, \delta) = O(\omega(\delta)).$$

Теорема 4. Предположим, что функция $B(x)$ в (1) имеет $r-1$ производных, причем $B^{(r-1)}(x)$ ограничена на $[0, \pi]$ (в случае $r=1$ функция $B^{(0)}(x) = B(x)$ предполагается непрерывной). Пусть, далее, функция $\omega(\delta)$ удовлетворяет условиям а), б), в) теоремы 3 и, кроме того, условию: г') существует такая постоянная K , что

$$1 < \lim_{\delta \rightarrow 0+} \frac{\omega(K\delta)}{\omega(\delta)} \leq \overline{\lim}_{\delta \rightarrow 0+} \frac{\omega(K\delta)}{\omega(\delta)} < K.$$

* Эта теорема, строго говоря, не вполне нова, так как неявно содержится в (2).

Если

$$E_n^{SL}(f) = O\left(\frac{1}{n^2} \omega\left(\frac{1}{n}\right)\right),$$

то:

- α) существуют непрерывные $f'(x)$, $f''(x)$, ..., $f^{(r)}(x)$;
- β) $\omega(f^{(r)}, \delta) = O(\omega(\delta))$;
- γ) введенные выше функции $L^{[i]}f \left(i = 0, 1, 2, \dots, \left[\frac{r-1}{2} \right] \right)$ удовлетворяют граничным условиям (2).

Теоремы 3 и 4 являются аналогами соответствующих теорем С. М. Лопатинского (7).

Теорема 5. Пусть функция $B(x)$ в (1) непрерывна и имеет ограниченную вариацию на $[0, \pi]$. Для того чтобы наилучшее приближение $E_n^{SL}(f)$ непрерывной на $[0, \pi]$ функции $f(x)$ удовлетворяло неравенству

$$E_n^{SL}(f) < \frac{A}{n},$$

где A не зависит от n , необходимо и достаточно, чтобы функция $f(x)$ — четное 2π -периодическое продолжение $f(x)$ — была квазигладкой на $(-\infty, +\infty)$, т. е. чтобы существовала такая постоянная M , что для любых x и $h > 0$

$$|\bar{f}(x+h) - 2\bar{f}(x) + \bar{f}(x-h)| < Mh.$$

Замечание. В формулировке теоремы 5 условие квазигладкости $f(x)$ на всей оси нельзя заменить условием квазигладкости $f(x)$ на отрезке $[0, \pi]$.

Действительно, функция

$$f(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin kx}{k} \quad (x \in [0, \pi])$$

будет квазигладкой на $[0, \pi]$, в то время как ее четное 2π -периодическое продолжение не квазигладко на $(-\infty, +\infty)$.

Приведем еще один результат, касающийся интерполирования при помощи функций Штурма — Лиувилля.

Основное свойство интерполяционного полинома Лагранжа

$$L_n[f; x] = \sum_{k=1}^n \frac{\omega(x)}{(x-x_k)\omega'(x_k)} f(x_k) \quad \left(\omega(x) = \prod_{k=1}^n (x-x_k) \right),$$

включающееся в совпадении его с $f(x)$ при $x = x_k$, сохраняется, если вместо $\omega(x)$ взять любую дифференцируемую функцию, имеющую простые корни в точках x_k . В частности можно положить $\omega(x) = U_n(x)$.

Теорема 6. Пусть функция $B(x)$ в (1) непрерывна и имеет ограниченную вариацию на $[0, \pi]$. Положим

$$L_n^{SL}[f; x] = \sum_{k=1}^n \frac{U_n(x)}{(x-x_k)U_n'(x_k)} f(x_k),$$

где $x_k = x_k^{(n)}$ — корни $U_n(x)$.

Тогда при любом $a \in (0, \pi/2)$ равномерно на $[a, \pi-a]$ будет

$$f(x) - L_n^{SL}[f; x] = O(\ln n) \left[\omega\left(f, \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n} \|f\| \right].$$

* $U_n(x)$ имеет на $(0, \pi)$ n простых корней (1).

Замечание 1. Если $B(x)$ лишь непрерывна на $[0, \pi]$, то на $[a, \pi - a]$

$$f(x) - L_n^{SL}[f; x] = O(\ln n) \omega\left(f, \frac{1}{n}\right) = O(n^{-1/2}) \|f\|.$$

Замечание 2. Даже для функций с хорошими структурными свойствами построенный процесс может расходиться при $x = 0$ и $x = \pi$.

Ленинградский государственный педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
4 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Левитан, Разложение по собственным функциям, 1950, стр. 11—14.
² D. Jackson, Trans. Am. Math. Soc., 15, 439 (1914). ³ E. Carlson, Trans. Am. Math. Soc., 26, 230 (1924). ⁴ W. H. McEwen, Bull. Am. Math. Soc., 45, 576 (1939).
⁵ W. H. McEwen, Am. Math. J., 63, 29 (1941). ⁶ A. S. Galbraith, S. E. Warschawski, Duke Math. J., 6, 318 (1940). ⁷ С. М. Лозинский, ДАН, 83, 645 (1952).

И. Р. ШАФАРЕВИЧ

**О БИРАЦИОНАЛЬНОЙ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ
ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ КРИВЫХ**

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 13 XI 1956)

1. Рассмотрим эллиптические кривые (кривые рода I) над произвольным полем k , про которое мы будем только предполагать, что его характеристика отлична от 2 и 3. Классификация таких кривых с точки зрения бирациональной эквивалентности хорошо известна в случае алгебраически замкнутого поля k ⁽¹⁾. В этом случае каждая эллиптическая кривая γ рационально эквивалентна кривой ω , имеющей вейерштрассову нормальную форму

$$y^2 = x^3 + ax + b; \quad a, b \in k. \quad (1)$$

В свою очередь две кривые, имеющие вейерштрассову форму, тогда и только тогда бирационально эквивалентны, когда их абсолютные инварианты j , определяемые формулой

$$j = \frac{4a^3}{4a^3 + 27b^2},$$

падают.

Если поле k не алгебраически замкнуто, то эллиптическая кривая, данная над k , может быть приведена к вейерштрассовой форме в некотором конечном расширении поля k , причем ее абсолютный инвариант будет лежать в k ⁽²⁾.

Так как среди кривых с заданным абсолютным инвариантом есть и такие, которые имеют вейерштрассову форму над k , то мы получим все эллиптические кривые над k с заданным значением абсолютного инварианта, взяв кривую ω с уравнением (1) и рассмотрев все эллиптические кривые над k , бирационально эквивалентные ей над конечными расширениями поля k .

2. Рассмотрим некоторое конечное нормальное расширение K/k поля k и исследуем эллиптические кривые γ , заданные над k и бирационально эквивалентные ω над K . Обозначим через M общую точку γ над k , а через $k(M)$ и $K(M)$ — поля рациональных функций на γ с коэффициентами из k и K , соответственно. По условию поле $K(M)$ изоморфно $K(x, y)$, где (x, y) — общая точка ω .

Любой автоморфизм σ поля K/k можно продолжить до автоморфизма (σ) поля $K(M)$, положив $M^\sigma = M$, а ввиду изоморфизма $K(M)$ с $K(x, y)$ перенести на $K(x, y)$. Очевидно, что

$$\varphi_\gamma(\sigma\tau) = \varphi_\gamma(\sigma) \varphi_\gamma(\tau). \quad (2)$$

Наоборот, если задан такой изоморфизм $\sigma \rightarrow \varphi(\sigma)$ группы Галуа K/k в группу автоморфизмов поля $K(x, y)$, что $\sigma = \varphi(\sigma)$ на K , то подполе функций из $K(x, y)$, инвариантных относительно всех $\varphi(\sigma)$, определяет некоторую эллиптическую кривую над k , бирационально эквивалентную ω над K . Нетрудно проверить, что две кривые γ_1 и γ_2 рассматриваемого

типа будет тогда и только тогда бирационально эквивалентны над k , когда

$$\varphi_{\gamma_1}(\sigma) = t \varphi_{\gamma_2}(\sigma) t^{-1}, \quad (3)$$

где t — некоторый автоморфизм поля $K(x, y)$, не меняющий элементов поля K .

Аutomорфизм $s_\gamma(\sigma)$ поля $K(x, y)$, определяемый из равенства

$$\varphi_\gamma(\sigma) = s_\gamma(\sigma) \varphi_\omega(\sigma),$$

очевидно, не меняет элементов поля K , т. е. является автоморфизмом $K(x, y)/K$. Для того чтобы удовлетворялось соотношение (2), необходимо и достаточно, чтобы $s_\gamma(\sigma)$ удовлетворяли условиям

$$s_\gamma(\sigma\tau) = s_\gamma(\sigma) s_\gamma(\tau)^{\varphi_\omega(\sigma)},$$

где

$$s_\gamma(\tau)^{\varphi_\omega(\sigma)} = \varphi_\omega(\sigma) s_\gamma(\tau) \varphi_\omega(\sigma)^{-1},$$

а условие (3) переписывается в виде

$$s_{\gamma_1}(\sigma) = t s_{\gamma_2}(\sigma) t^{-\varphi_\omega(\sigma)}.$$

Аutomорфизмы s поля $K(x, y)/K$ хорошо известны (3). Они имеют вид

$$s(x, y) = \varepsilon(x, y) + P, \quad (4)$$

где P есть некоторая точка на ω с координатами из K , а сложение понимается в смысле сложения точек на ω . Если $j \neq 0, 1$, то

$$\varepsilon(x, y) = (x, \pm y),$$

а если $j = 0$ или 1 , то ε может быть одним из шести или четырех автоморфизмов, не меняющих бесконечно удаленной точки ω . Записав автоморфизмы $s_\gamma(\sigma)$ в виде (4), мы приходим к следующему результату:

Теорема 1. *Каждая эллиптическая кривая γ над k , бирационально эквивалентная над K кривой ω с уравнением (1), определяет систему автоморфизмов $\varepsilon_\gamma(\sigma)$ поля $K(x, y)$ и точек $P_\gamma(\sigma)$ кривой ω над K . Выполняются соотношения*

$$\varepsilon_\gamma(\sigma\tau) = \varepsilon_\gamma(\sigma) \varepsilon_\gamma(\tau)^\sigma, \quad (5)$$

$$P_\gamma(\sigma\tau) = P_\gamma(\sigma) \varepsilon_\gamma(\tau)^\sigma + P_\gamma(\tau)^\sigma.$$

Любая система автоморфизмов и точек, удовлетворяющая этим условиям, определяется некоторой кривой γ . Кривые γ_1 и γ_2 тогда и только тогда бирационально эквивалентны над k , когда существуют такой автоморфизм ε и такая точка P на ω , что

$$\varepsilon_{\gamma_1}(\sigma) = \varepsilon_{\gamma_2}(\sigma) \varepsilon^{1-\sigma}, \quad (6)$$

$$P_{\gamma_1}(\sigma) = \varepsilon^{-\sigma} (P_{\gamma_2}(\sigma) + \varepsilon_{\gamma_2}(\sigma) P - P^\sigma).$$

3. В изучаемом нами множестве кривых может быть несколько кривых, имеющих вейерштрассову форму. Любую из них мы могли бы взять за ω . Можно показать, что кривая γ тогда и только тогда может быть над k приведена к вейерштрассовой форме, когда γ бирационально эквивалентна над k кривой γ' , для которой $P_{\gamma'}(\sigma) = O$ (нулю группы точек на ω). Таким образом, в совокупности всех кривых с одной системой автоморфизмов $\varepsilon_\gamma(\sigma)$ есть с точностью до бирациональной эквивалентности одна кривая, имеющая вейерштрассову форму над k . Если бы мы приняли ее за ω , то всем кривым, которым в первом описании соответствовала система автоморфизмов $\varepsilon_\gamma(\sigma)$, соответствовала бы, как можно пока-

ть, единичная система автоморфизмов. Ввиду этого мы ограничимся рассмотрением кривых, для которых $\varepsilon_\gamma(\sigma) = 1$. Равенства (5) и при $\varepsilon_\gamma(\sigma) = 1$ (6) переходят тогда в определения скрещенного гомоморфизма и главного скрещенного гомоморфизма (4).

Если для кривой γ $\varepsilon_\gamma(\sigma) = 1$, то кривая ω является ее якобиевым многообразием (5).

Действительно, ввиду того, что $K(x, y) = K(M)$,

$$(x, y) = \Phi(M),$$

где Φ — бирациональное отображение γ на ω над K . Для дивизора $\mathfrak{D} = \mathfrak{P}_1^{a_1} \dots \mathfrak{P}_r^{a_r}$ на γ положим

$$\Phi(\mathfrak{A}) = a_1 \Phi(\mathfrak{P}_1) + \dots + a_r \Phi(\mathfrak{P}_r).$$

Как известно, если $d(\mathfrak{A}) = d(\mathfrak{B}) = 0$, то $\mathfrak{A} \sim \mathfrak{B}$ на γ тогда и только тогда, когда $\Phi(\mathfrak{A}) = \Phi(\mathfrak{B})$. Нам остается только проверить, что если $d(\mathfrak{A}) = 0$ и \mathfrak{A} определено над некоторым полем $k' \supset k$, то и $\Phi(\mathfrak{A})$ определено над k' . Это легко следует из (4): если σ — изоморфизм Kk'/k' , то

$$(\Phi(\mathfrak{A}))^\sigma = \Phi^\sigma(\mathfrak{A}^\sigma) = \Phi(\mathfrak{A}^\sigma) + (\sum a_r) P_\sigma = \Phi(\mathfrak{A}) + d(\mathfrak{A}) P_\sigma = \Phi(\mathfrak{A}).$$

Таким образом, множество эллиптических кривых над k , имеющих ω своим якобиевым многообразием и бирационально эквивалентных ω над k , отображается на множество скрещенных гомоморфизмов группы Галуа поля K/k в группу точек \mathfrak{A}_K на ω с координатами из K . Формулы (6) показывают, что две кривые рассматриваемого типа бирационально эквивалентны над k только если: или 1) соответствующие им скрещенные гомоморфизмы отличаются на главный скрещенный гомоморфизм, или 2) один из них получается из другого применением автоморфизма ε к кривой ω , рассматриваемой как алгебраическая группа. Если мы включим в понятие эллиптической кривой с заданным якобиевым многообразием и каноническую функцию Φ , отображающую группу классов дивизоров нулевой степени на γ на кривую ω , то преобразования второго типа с $\varepsilon \neq 1$ спадут и бирациональные (в новом смысле) классы кривых γ будут находиться во взаимно-однозначном соответствии с элементами одномерной группы гомологий (4) $H^1(G, \mathfrak{A}_K)$. Групповая операция, определенная на $H^1(G, \mathfrak{A}_K)$, естественно переносится на эти классы. Все кривые с якобиевым многообразием ω получатся, если рассмотреть объединение всех полей K и соответственно индуктивный предел группы $H^1(G, \mathfrak{A}_K)$. Таким образом мы приходим к следующему результату:

Теорема 2. Бирациональные классы эллиптических кривых над k с заданным якобиевым многообразием ω образуют группу, изоморфную $H^1(\mathfrak{G}, \mathfrak{A}_{\tilde{k}})$, где \mathfrak{G} — группа Галуа сепарабельного алгебраического замыкания \tilde{k} поля k , а $\mathfrak{A}_{\tilde{k}}$ — группа точек на ω с координатами из \tilde{k} . При этом скрещенные гомоморфизмы считаются непрерывными, \mathfrak{G} топологизирована по Крулю (6), $\mathfrak{A}_{\tilde{k}}$ дискретна.

Как объединение групп гомологий конечных групп, группа $H^1(\mathfrak{G}, \mathfrak{A}_{\tilde{k}})$ периодична. Можно показать, что порядок эллиптической кривой γ в этой группе делится на наименьший порядок класса дивизоров на γ .

4. Если k есть поле алгебраических чисел, то по теореме Морделя — Вейля (7) группа \mathfrak{A}_K имеет конечное число образующих. Тем самым это верно и для $H^1(G, \mathfrak{A}_K)$; но так как эта группа периодична, то она конечна. Вместе с теоремами 1 и 2 это приводит нас к следующему результату:

Теорема 3. Имеется только конечное число бирационально неэквивалентных кривых над полем алгебраических чисел k , которые имеют

заданное значение абсолютного инварианта j и простой дивизор первой степени в заданном конечном расширении K/k .

Ввиду теоремы Лютца ⁽⁸⁾ то же верно, когда k является полем p -адических чисел. Но так как над полем p -адических чисел имеется только конечное число расширений заданной степени, то имеет место более сильное утверждение:

Теорема 4. Все эллиптические кривые заданной степени и с заданным значением абсолютного инварианта j распадаются на конечное число бирациональных классов над полем p -адических чисел k .

Аналогичная теорема не верна для рациональных чисел, даже если ограничиться кривыми с заданным якобиевым многообразием. Действительно, кривые с уравнением (в однородных координатах)

$$a_0x_0^3 + a_1x_1^3 + a_2x_2^3 = 0$$

имеют якобиевым многообразием кривую

$$a_0a_1a_2x_0^3 + x_1^3 + x_2^3 = 0.$$

Следовательно, при $a_i = p^i$ ($i = 0, 1, 2$) и произвольном простом p мы получаем бесконечно много кривых с общим якобиевым многообразием и бирационально неэквивалентных между собой, так как они не эквивалентны даже в поле p -адических чисел.

5. В недавно появившейся работе ⁽⁹⁾ Вейль определяет группу главных однородных алгебраических пространств с заданной абелевой группой операторов. Так как каждая эллиптическая кривая является однородным пространством относительно своего якобиевого многообразия, то результат Вейля применим к нашему случаю. Можно показать, что определенная им группа изоморфна той, которая описывается теоремой 2. Те же соображения, которыми мы пользовались при выводе этой теоремы, применимы и к случаю, рассмотренному Вейлем, так что имеет место следующая теорема.

Теорема 5. Группа главных однородных алгебраических многообразий над k с заданной коммутативной абелевой группой G изоморфна одномерной группе гомологий $H^1(G, \mathfrak{A}_{\tilde{k}})$, где G — группа Галуа сепарабельного алгебраического замыкания \tilde{k}/k ; $\mathfrak{A}_{\tilde{k}}$ — группа точек на ω с координатами из \tilde{k} .

Поступило
12 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Уокер, Алгебраические кривые, ИЛ, 1951. ² M. Deuring, Math. Zs., 47, 4756 (1941). ³ H. Hasse, J. f. Math., 175, № 2 (1936). ⁴ А. Г. Купош, Теория групп, М., 1953. ⁵ W. L. Chow, Am. J. Math., 76, № 2 (1954). ⁶ W. Krull, Math. Ann., 100, 687 (1928). ⁷ A. Weil, Bull. Sci. Math., 2 ser., 54, 182 (1930). ⁸ E. Lutz, J. f. Math., 177, № 4 (1937). ⁹ A. Weil, Am. J. Math., 77, № 3 (1955).

В. В. СТРУМИНСКИЙ

УРАВНЕНИЯ ТРЕХМЕРНОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ В СЖИМАЕМОМ ГАЗЕ ДЛЯ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

(Представлено академиком А. А. Дородницким 4 XII 1956)

В работе автора⁽¹⁾ был дан строгий вывод уравнений пространственного пограничного слоя для произвольной поверхности в вязкой несжимаемой жидкости и были указаны отдельные преобразования, упрощающие структуру трехмерных уравнений и обнаруживающие влияния главных кривизин поверхности.

В настоящей работе дается строгий вывод уравнений трехмерного пограничного слоя в вязком сжимаемом газе для произвольной поверхности и указываются преобразования, приводящие эти уравнения к виду, аналогичному уравнениям трехмерного слоя в вязкой несжимаемой жидкости.

Запишем уравнения движения вязкого сжимаемого газа в безразмерных величинах. В качестве масштабов применим значения скорости, плотности, давления, абсолютной температуры, коэффициента вязкости и теплопроводности в определенной точке потока, за масштаб длины примем некоторый характерный размер обтекаемой поверхности. В этом случае полная система уравнений движений вязкого газа в векторной форме может быть записана в виде

$$\bar{\rho} \left(\text{grad } \frac{\bar{V}^2}{2} + [\text{rot } \bar{V} \cdot \bar{V}] \right) + \frac{1}{kM^2} \text{grad } \bar{P} = - \frac{2}{3\text{Re}} \text{grad } \bar{\mu} \text{div } \bar{V} + \frac{1}{\text{Re}} \text{div } \bar{\Pi}; \quad (1)$$

$$\text{div } \bar{\rho} \bar{V} = 0; \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \bar{\rho} \left(\bar{V} \cdot \text{grad } \left[\bar{T} + \frac{k-1}{2} M^2 V^2 \right] \right) = \\ & = \frac{1}{\text{Pr Re}} \text{div } \bar{\lambda} \text{grad } \bar{T} - \frac{2}{3} (k-1) \frac{M^2}{\text{Re}} \text{div } (\bar{\mu} \text{div } \bar{V} \cdot \bar{V}) + \frac{k-1}{\text{Re}} M^2 \text{div } (\bar{\Pi} \bar{V}); \quad (3) \end{aligned}$$

$$\bar{P} = \bar{\rho} \bar{T}. \quad (4)$$

Здесь приняты следующие обозначения: $\bar{\Pi}$ — тензор напряжений с составляющими:

$$\begin{aligned} \bar{\tau}_{xx} &= 2\bar{\mu} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x}; \quad \bar{\tau}_{yy} = 2\bar{\mu} \frac{\partial \bar{v}}{\partial y}; \quad \bar{\tau}_{zz} = 2\bar{\mu} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z}; \\ \bar{\tau}_{xy} &= \bar{\tau}_{yx} = \bar{\mu} \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} \right); \quad \bar{\tau}_{xz} = \bar{\tau}_{zx} = \bar{\mu} \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial z} + \frac{\partial \bar{w}}{\partial x} \right); \quad \bar{\tau}_{yz} = \bar{\tau}_{zy} = \bar{\mu} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial z} + \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \right); \end{aligned}$$

$\bar{\mu}$ и $\bar{\lambda}$ — соответственно, коэффициент вязкости и теплопроводности; $\bar{c}_p = c_p / c_v$.

На поверхности обтекаемого тела должны быть удовлетворены граничные условия $\bar{u} = \bar{v} = \bar{w} = 0$ и для установившегося обтекания — равенство

тепловых потоков, получаемых и отдаваемых телом. На бесконечности скорости и температура должны принимать заданные значения.

Для вывода уравнений пограничного слоя около произвольной поверхности выберем следующую систему криволинейных ортогональных координат. Возьмем на исследуемой поверхности систему линий кривизны $\xi = \text{const}$ и $\eta = \text{const}$ за систему криволинейных координат поверхности. Тогда параллельные к S поверхности $\zeta = \text{const}$ совместно с поверхностями $\xi = \text{const}$ и $\eta = \text{const}$, образованными нормальными к соответствующим линиям кривизны, образуют триортогональную систему поверхностей. Примем эту систему поверхностей за новую систему криволинейных ортогональных координат. Как было показано в работе (1), для этой системы координат будем иметь:

$$dS^2 = A_1^2 \left(1 + \frac{\zeta}{R_1}\right)^2 d\xi^2 + A_2^2 \left(1 + \frac{\zeta}{R_2}\right)^2 d\eta^2 + d\zeta^2,$$

где $A_1(\xi, \eta)$, $A_2(\xi, \eta)$ — коэффициенты основной квадратичной формы рассматриваемой поверхности; $R_1(\xi, \eta)$, $R_2(\xi, \eta)$ — главные радиусы кривизны этой поверхности.

Для выбранной системы координат коэффициенты Ламе равны

$$H_1(\xi, \eta, \zeta) = A_1 \left(1 + \frac{\zeta}{R_1}\right); \quad H_2(\xi, \eta, \zeta) = A_2 \left(1 + \frac{\zeta}{R_2}\right); \quad H_3(\xi, \eta, \zeta) = 1.$$

Используя известные выражения для операций grad, div, rot в произвольной криволинейной ортогональной системе координат и принимая во внимание следующие выражения для составляющих тензора напряжений и дивергенций от тензора напряжений:

$$\begin{aligned} \bar{T}_{ii} &= 2\mu \left(\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{\bar{v}_i}{H_i} \right) + \sum_{k=1}^3 \frac{\bar{v}_k}{H_i H_k} \frac{\partial H_i}{\partial x^k} \right); \quad \bar{T}_{ik} = \mu \left\{ \frac{H_i}{H_k} \frac{\partial}{\partial x^k} \frac{\bar{v}_i}{H_i} + \frac{H_k}{H_i} \frac{\partial}{\partial x^i} \frac{\bar{v}_k}{H_k} \right\}; \\ (\text{div } \bar{\Pi})_i &= \frac{1}{H_i} \left\{ \frac{1}{H_1 H_2 H_3} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x^k} \left(\frac{H_1 H_2 H_3 H_i}{H_k} \bar{T}_{ki} \right) - \sum_{k=1}^3 \frac{\bar{T}_{kk}}{H_k} \frac{\partial H_k}{\partial x^i} \right\}, \end{aligned}$$

можно записать уравнения (1) — (3) в криволинейных координатах ξ, η, ζ .

Перейдем затем в этих уравнениях к новым переменным

$$\xi = \xi_1, \quad \eta = \eta_1, \quad \zeta = \zeta_1 / \sqrt{\text{Re}}; \quad \bar{u} = u_1, \quad \bar{v} = v_1, \quad \bar{w} = \frac{w_1}{\sqrt{\text{Re}}}; \quad \bar{T} = T_1.$$

Предположим, что в новых переменных величины u_1, v_1, w_1, T_1 , а также их первые и вторые производные имеют конечные значения, а поверхность обтекаемого тела имеет гладкую форму с непрерывными главными кривизнами и их производными. В этом случае выражения вида $\frac{1}{R_1 \sqrt{\text{Re}}}$,

$\frac{1}{R_2 \sqrt{\text{Re}}}$, $\frac{1}{R_1 \sqrt{\text{Re}}} \frac{1}{R_1} \frac{\partial R_1}{\partial \xi_1}$ и т. п. будут стремиться к нулю при неограниченном увеличении числа Re .

Выполняя указанные выше преобразования, мы получим из уравнений (1) — (4) при неограниченном возрастании числа Рейнольдса следующую систему уравнений трехмерного пограничного слоя в сжимаемом газе для произвольной поверхности:

$$\rho \left(\frac{u}{A_1} \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{v}{A_2} \frac{\partial u}{\partial \eta} + w \frac{\partial u}{\partial \zeta} + \frac{uv}{A_1 A_2} \frac{\partial A_1}{\partial \eta} - \frac{v^2}{A_1 A_2} \frac{\partial A_2}{\partial \xi} \right) = -\frac{1}{A_1} \frac{\partial P}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \mu \frac{\partial u}{\partial \zeta}; \quad (5)$$

$$\rho \left(\frac{u}{A_1} \frac{\partial v}{\partial \xi} + \frac{v}{A_2} \frac{\partial v}{\partial \eta} + w \frac{\partial v}{\partial \zeta} + \frac{uv}{A_1 A_2} \frac{\partial A_2}{\partial \xi} - \frac{u^2}{A_1 A_2} \frac{\partial A_1}{\partial \eta} \right) = -\frac{1}{A_2} \frac{\partial P}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \mu \frac{\partial v}{\partial \zeta}; \quad (6)$$

$$\rho \left(\frac{u}{A_1} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{v}{A_2} \frac{\partial}{\partial \eta} + w \frac{\partial}{\partial \zeta} \right) \left(J c_p T + \frac{u^2 + v^2}{2} \right) = J \frac{\partial}{\partial \zeta} \lambda \frac{\partial T}{\partial \zeta} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \mu \frac{\partial}{\partial \zeta} \frac{u^2 + v^2}{2}; \quad (7)$$

$$\frac{1}{A_1} \frac{\partial \rho u}{\partial \xi} + \frac{1}{A_2} \frac{\partial \rho v}{\partial \eta} + \frac{\partial \rho w}{\partial \zeta} + \frac{\rho u}{A_1 A_2} \frac{\partial A_2}{\partial \xi} + \frac{\rho v}{A_1 A_2} \frac{\partial A_1}{\partial \eta} = 0; \quad (8)$$

$$P = \rho R T. \quad (9)$$

На искривленной поверхности градиент давления в нормальном направлении является величиной первого порядка $\frac{\partial P}{\partial \zeta} = \rho \left(\frac{u^2}{R_1} + \frac{v^2}{R_2} \right)$. Однако на протяжении тонкого пограничного слоя он будет малой величиной ($\frac{\partial P_1}{\partial \zeta_1} = 0$), и им следует пренебречь. Таким образом, давление, как и обычно, будет определяться внешним потоком. Поэтому граничные условия для этой системы уравнений будут:

$$\text{при } \zeta = 0 \quad u = v = w = 0$$

условия равенства тепловых потоков:

$$\text{при } \zeta \rightarrow \infty \quad u = U_0(\xi, \eta), \quad v = V_0(\xi, \eta), \quad T = T_0(\xi, \eta),$$

где U_0 , V_0 и T_0 — заданные функции.

Полученная система уравнений (5)–(9) с граничными условиями позволяет для произвольной поверхности исследовать течение газа в трехмерном пограничном слое при больших сверхзвуковых скоростях и больших температурах торможения. Применительно к отдельным классам поверхностей эта система уравнений может быть преобразована к более простому виду (см. (1)). Однако в общем случае уравнения трехмерного пограничного слоя в сжимаемом газе могут быть преобразованы к виду, аналогичному уравнениям трехмерного слоя в вязкой несжимаемой жидкости.

Введем сначала новые неизвестные функции \bar{u} , \bar{v} и \bar{w} ;

$$A_2 u = \omega \bar{u}, \quad A_1 v = \omega \bar{v}, \quad A_1 A_2 w = \omega \bar{w}.$$

Величину ω можно, например, положить равной

$$\omega = 1/A_1 A_2.$$

Преобразуя уравнения к новым неизвестным функциям, найдем:

$$\begin{aligned} \rho \omega^2 \left[\bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \xi} + \bar{v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \eta} + \bar{w} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \zeta} - \bar{u}^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \ln A_1 A_2^2 - 2 \bar{u} \bar{v} \frac{\partial}{\partial \eta} \ln A_2 - \bar{v}^2 \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \ln A_2 \right] = \\ = - \frac{1}{A_1^2 \omega^2} \frac{\partial P}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \mu \frac{\partial \bar{u}}{\partial \zeta}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho \omega^2 \left[\bar{u} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \xi} + \bar{v} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \eta} + \bar{w} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \zeta} - \bar{v}^2 \frac{\partial}{\partial \eta} \ln A_1^2 A_2 - 2 \bar{u} \bar{v} \frac{\partial}{\partial \xi} \ln A_1 - \bar{u}^2 \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \eta} \ln A_1 \right] = \\ = - \frac{1}{A_2^2 \omega^2} \frac{\partial P}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \mu \frac{\partial \bar{v}}{\partial \zeta}; \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \rho \omega \bar{u}}{\partial \xi} + \frac{\partial \rho \omega \bar{v}}{\partial \eta} + \frac{\partial \rho \omega \bar{w}}{\partial \zeta} = 0;$$

$$\rho \omega^2 \left(\bar{u} \frac{\partial}{\partial \xi} + \bar{v} \frac{\partial}{\partial \eta} + \bar{w} \frac{\partial}{\partial \zeta} \right) T^* = \frac{\partial}{\partial \zeta} \mu \frac{\partial T^*}{\partial \zeta} + \left(\frac{1}{Pr} - 1 \right) \frac{\partial}{\partial \zeta} \mu \frac{\partial}{\partial \zeta} J_{C_p} T,$$

где

$$T^* = J_{C_p} T + \frac{u^2 + v^2}{2}.$$

Перейдем теперь к новым независимым переменным

$$\xi_1 = \xi, \quad \eta_1 = \eta, \quad \zeta_1 = \int_0^\zeta \rho \omega d\zeta.$$

Эти преобразования обобщают известные преобразования, примененные А. А. Дородницыным для двухмерного пограничного слоя (2).

Если ввести теперь новую неизвестную функцию

$$\tilde{\omega} = \bar{u} \frac{\partial \zeta_1}{\partial \xi} + \bar{v} \frac{\partial \zeta_1}{\partial \eta} + \bar{w} \frac{\partial \zeta_1}{\partial \xi},$$

то уравнения трехмерного пограничного слоя в газе примут вид

$$\begin{aligned} \bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \xi_1} + \bar{v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \eta_1} + \tilde{w} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \zeta_1} - \bar{u}^2 \frac{\partial}{\partial \xi_1} \ln A_1 A_2^2 - 2\bar{u}\bar{v} \frac{\partial}{\partial \eta_1} \ln A_2 - \bar{v}^2 \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \xi_1} \ln A_2 = \\ = - \frac{1}{\rho A_1^2 \omega^4} \frac{\partial P}{\partial \xi_1} + \frac{\partial}{\partial \zeta_1} \rho \mu \frac{\partial \bar{u}}{\partial \zeta_1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{u} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \xi_1} + \bar{v} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \eta_1} + \tilde{w} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \zeta_1} - \bar{v}^2 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \ln A_1^2 A_2 - 2\bar{u}\bar{v} \frac{\partial}{\partial \xi_1} \ln A_1 - \bar{u}^2 \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \ln A_1 = \\ = - \frac{1}{\rho A_2^2 \omega^4} \frac{\partial P}{\partial \eta_1} + \frac{\partial}{\partial \zeta_1} \rho \mu \frac{\partial \bar{v}}{\partial \zeta_1}; \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \xi_1} + \frac{\partial \bar{v}}{\partial \eta_1} + \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \zeta_1} = 0; \quad P = \rho R T;$$

$$\bar{u} \frac{\partial T^*}{\partial \xi_1} + \bar{v} \frac{\partial T^*}{\partial \eta_1} + \tilde{w} \frac{\partial T^*}{\partial \zeta_1} = \frac{\partial}{\partial \xi_1} \rho \mu \frac{\partial T^*}{\partial \zeta_1} + \left(\frac{1}{Pr} - 1 \right) \frac{\partial}{\partial \xi_1} \rho \mu \frac{\partial J_{c_p} T}{\partial \zeta_1}.$$

Граничные условия для этой системы могут быть записаны в виде

$$\text{при } \zeta = 0 \quad \bar{u} = \bar{v} = \tilde{w} = 0$$

и условия равенства тепловых потоков.

$$\text{при } \zeta = \infty \quad \bar{u} = A_1 A_2^2 U_0(\xi, \eta); \quad \bar{v} = A_1^2 A_2 V_0(\xi, \eta); \quad T = T_0(\xi, \eta).$$

Эта система уравнений позволяет исследовать тепловой пограничный слой в сжимаемом газе около произвольной поверхности. Как видно, основные инерционные члены в уравнениях движения и уравнение неразрывности преобразованы к виду, аналогичному соответствующим уравнениям несжимаемой жидкости для плоской пластинки. Отмечу, что на характер течения газа в пограничном слое на кривой поверхности влияет как бы эффективная плотность $\rho_{\text{эф}} = \rho \omega = \rho / A_1 A_2$.

Поступило
28 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Струминский, ДАН, 108, № 4 (1956). ² А. А. Дородницын, Прикл. матем. и мех., 6, 6 (1942).

Л. Д. РОЗЕНБЕРГ и Л. О. МАКАРОВ

О ПРИЧИНАХ ВСПУЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

(Представлено академиком Н. Н. Андреевым 3 I 1957)

Эффект вспучивания поверхности жидкости под действием ультразвука давно известен и широко используется экспериментаторами для качественной оценки интенсивности излучения. Обычно предполагается, что причиной, вызывающей это вспучивание, является радиационное давление. Так, в опытах Герца и Менде ⁽¹⁾ было показано, что направление вспучивания на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей не зависит от направления потока звуковой энергии, а определяется разностью радиационных давлений в обеих жидкостях, в свою очередь зависящих от соответствующих значений скорости распространения звука.

Как показывается в настоящей заметке, радиационное давление не является единственной причиной вспучивания. Такой же эффект может дать и так называемый звуковой ветер, скорости которого в воде, как было показано в работе ⁽²⁾, могут достигать 0,5—1,0 м/сек.

Радиационное давление является одной из пондеромоторных сил звукового поля и, следовательно, распространяется со скоростью звука; с той же скоростью, естественно, распространяется в пространстве и начало всех вызываемых этой силой возмущений. Звуковой же ветер принадлежит к группе гидродинамических эффектов. Поэтому для разделения этих явлений во времени удобно применить исследование процесса установления вспучивания.

Схема эксперимента показана на рис. 1. В плоской стеклянной кассете размером 50 × 50 × 15 мм из оптического стекла помещен слой воды и над ним слой трансформаторного масла. Через отверстие в резиновом дне кассеты введен конец экспоненциального концентратора, возбуждаемого магнитострикционным излучателем, работающим на частоте 24 кгц. Диаметр конца концентратора 8 мм; расстояние от его среза до границы раздела масла и воды около 10 мм.

Для исследования процесса была применена скоростная киносъемка, выполненная камерой Цейсса «Цейт-лупа» с частотой 2000 кадров в секунду на нормальной 35-миллиметровой киноплёнке. Направление оси съемки перпендикулярно плоскости рис. 1.

В момент включения звука на конце вибратора начинается бурное возникновение мелких пузырьков; звуковой ветер несет эти пузырьки

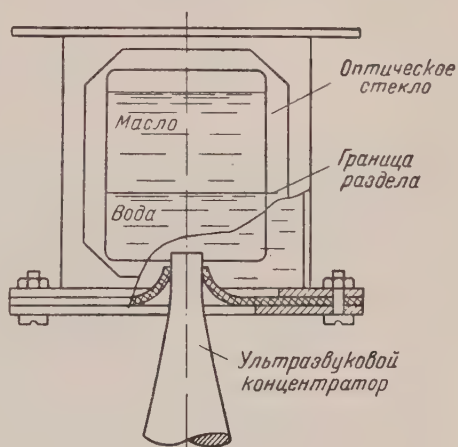


Рис. 1

вверх, а на конце вибратора непрерывно образуются новые. Скорость перемещения переднего края пузырькового облачка, хотя и определяется скоростью звукового ветра, но по-видимому, не равна ей.

На рис. 2а показана картина в момент перед включением звука: на границе раздела сидит неподвижный воздушный пузырек, срез вибратора совпадает с нижней границей кадра. На рис. 2б, соответствующем времени $0,8 \cdot 10^{-2}$ сек.,

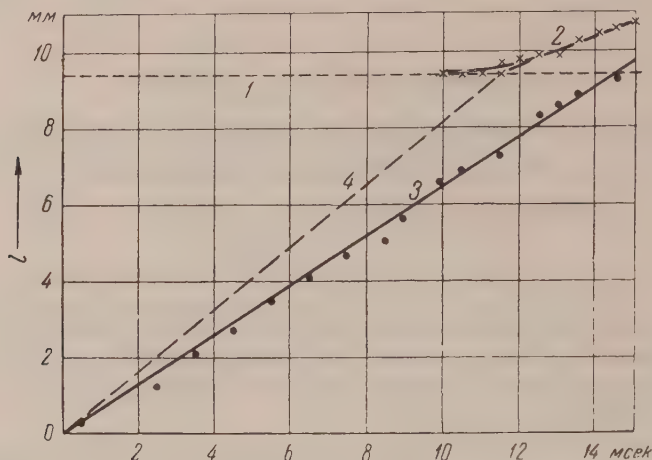


Рис. 3. 1 — граница раздела масла и воды; 2 — $V = 0,42$ м/сек; 3 — $V = 0,64$ м/сек; 4 — $V = 0,89$ м/сек.

после включения звука облачко прошло уже около половины расстояния до границы раздела. Если считать, что причиной вспучивания является радиационное давление, то вспучивание должно начаться через время порядка 10^{-5} сек. Однако на рис. 2б никаких следов деформации поверхности раздела не обнаруживается. Они начинают появляться лишь через $1,2 \cdot 10^{-2}$ сек., когда передний фронт облачка подходит к поверхности раздела; лишь через $1,5 \cdot 10^{-2}$ сек. образуется четкое вспучивание (темная округлая выпуклость на рис. 2в).

На рис. 3, показывающем динамику явления, приведены данные, полученные в результате покадровой обработки киносъемки. По оси отложено время, отсчитываемое от момента появления первых пузырьков; по оси ординат — путь. Горизонтальная линия соответствует положению границы раздела вода — масло. Точками обозначено положение переднего фронта облачка. Видно, что все точки хорошо ложатся около прямой линии, соответствующей скорости распространения $0,64$ м/сек. Деформация границы раздела начинается через 11 м/сек, и соответствующие точки (обозначенные крестиками), когда процесс уже развился, также хорошо ложатся на прямую, соответствующую скорости движения границы $0,42$ м/сек.

Для контроля был проделан следующий качественный эксперимент: вибрирующий конец концентратора вводился не снизу (в воду), а сверху (в масло). При этом, в отличие от опытов Герца и Менде, направление вспучивания меняло свой знак.

Таким образом, можно считать доказанным, что в условиях настоящего эксперимента мы наблюдали вспучивание поверхности раздела двух жидкостей, вызываемое не радиационным давлением, а звуковым ветром.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Hertz, H. Mende, Zs. f. Phys., **114**, 354 (1939). ² А. С. Бёбчук, Л. О. Макаров, Л. Д. Розенберг, Акуст. журн., **2**, в. 2, 113 (1956).

Э. Е. ФРАДКИН и С. В. ИЗМАЙЛОВ

ДОПУСТИМЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ЧАСТИЦ С ВЫСШИМИ СПИНАМИ

(Представлено академиком В. А. Фоком 29 XII 1956)

1. Частицы с произвольными спинами описываются уравнениями вида

$$\left(L^i \frac{\partial}{\partial x_i} + i\kappa\right)\Psi(x_0, x_1, x_2, x_3) = 0, \quad (1)$$

где $\Psi(x_0, x_1, x_2, x_3) \equiv \Psi(ct, x, y, z)$ — волновая функция, преобразующаяся по конечномерному представлению полной группы Лоренца; L^i ($i = 0, 1, 2, 3$) — квадратные матрицы; κ — вещественная постоянная, отличная от нуля.

Инвариантность (1) при преобразованиях координат по полной группе Лоренца обеспечивается выполнением условий, налагаемых на матрицы L^i :

$$[L^i I^{jk}] \equiv L^i I^{jk} - I^{jk} L^i = g^{ij} L^k - g^{ik} L^j \quad (i, j, k = 0, 1, 2, 3); \quad (2)$$

$$[L^i T] = 0, \quad (3)$$

где I^{jk} — инфинитезимальные преобразования соответствующего представления собственной группы Лоренца; T — преобразование, отвечающее отражению $x^0 \rightarrow x^0$, $x^\alpha \rightarrow -x^\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$). Из (2), в частности, следует:

$$L^\mu = [L^0 I^{0\mu}] \quad (\mu = 1, 2, 3). \quad (4)$$

Общая теория релятивистски инвариантных уравнений вида (1) изучена в работе (1).

2. Рассмотрим возможные линейные преобразования волновой функции $\Psi(x_0, x_1, x_2, x_3)$, т. е. преобразования вида $\Psi(x_0, x_1, x_2, x_3) = S \Psi(x_0, x_1, x_2, x_3)$, не изменяющие существенных свойств уравнения (1), и установим вид матрицы S для допустимых преобразований.

К допустимым преобразованиям относятся в первую очередь преобразования V , не меняющие вида I^{jk} и T (1), т. е.

$$V^{-1} I^{jk} V = I^{jk}, \quad V^{-1} T V = T \quad (j, k = 0, 1, 2, 3). \quad (5)$$

Так как рассматриваемые нами уравнения вида (1) могут быть получены из соответствующей функции Лагранжа, важную роль играет метрическая матрица A , с помощью которой определяется инвариантная эрмитова билинейная форма $\Psi^{**} A \Psi$ *.

Так, для того, чтобы связать различные представления уравнения (1) для частицы со спином $3/2$, данные в работах (1-3), необходимо, чтобы преобразование могло изменить абсолютные величины собственных значений метрической матрицы A . В то время как матрицы I^{jk} , T и L^i преобразуются подобно, т. е., например, $L^{i'} = S^{-1} L^i S$, метрическая матрица A преобразуется конгруэнтно: $A' = S^* A S$ **. Каждая из матриц I^{jk} , T и A

* Здесь и в дальнейшем звездочка означает эрмитовское сопряжение.

** При преобразовании S инвариантная эрмитова билинейная форма $\Psi^{**} A L P \Psi$, где L — некоторая матрица, а P — некоторый оператор, остается неизменной: $\Psi^{**} A L P \Psi = \Psi'^{**} S^* A L P S \Psi' = \Psi'^{**} A' L' P' \Psi'$, где $A' \equiv S^* A S$, $L' \equiv S^{-1} L S$, $P' \equiv S^{-1} P S$.

может быть представлена ⁽¹⁾ в виде прямой суммы матриц, относящихся к неприводимым представлениям полной группы Лоренца. Поэтому преобразование V , удовлетворяющее условиям (5), в представлении, где A диагональна, может быть записано в виде

$$V = \begin{vmatrix} v_1 I_1 & & \\ & v_2 I_2 & \\ & & \ddots \\ & & & v_n I_n \end{vmatrix}, \quad (6)$$

где v_1, v_2, \dots, v_n — произвольные комплексные числа.

Размерность единичных матриц I_i определяется размерностью соответствующих неприводимых представлений полной группы Лоренца. При этом преобразовании собственные значения A , соответствующие i -му неприводимому представлению полной группы Лоренца, изменяются в отношении $|v_i|^2$.

Существенные свойства I_i^h , T , L^i и A не меняются также и при произвольных унитарных преобразованиях. В силу эрмитовости метрической матрицы A при помощи некоторого унитарного преобразования всегда можно перейти к представлению, в котором A диагональна с требуемым порядком расположения собственных значений. Поэтому общий вид допустимых преобразований будет *

$$S = U_1 V U_2, \quad (7)$$

где U_1 и U_2 — произвольные унитарные преобразования; V — преобразование вида (6).

3. Волновая функция Ψ содержит произвольный нормировочный множитель; распоряжаясь им, мы можем собственные значения A , относящиеся к неприводимому представлению полной группы Лоренца с максимальным значением спина, сделать равным ± 1 во всех эквивалентных представлениях. Тогда в формуле (6) соответствующее $v_h = 1$, и метрика в подпространстве с максимальным значением спина остается неизменной при допустимых преобразованиях. Так, для частицы со спином $1/2$ преобразование волновой функции содержит лишь одно неприводимое представление полной группы Лоренца, и допустимые преобразования дираковских матриц сводятся к произвольным унитарным преобразованиям. Инвариантом таких преобразований является плотность заряда $\Psi^* \Psi$.

Для частиц с высшими полуцелыми спинами $s = n + 1/2$ ($n = 1, 2, \dots$) легко показать, что инвариантом допустимых преобразований (7) будет лишь плотность заряда покоящейся свободной частицы.

4. Рассмотрим подробнее преобразование уравнения (1) для частицы со спином $3/2$. В работах ⁽¹⁻³⁾ были даны различные представления матриц L^i ($i = 0, 1, 2, 3$) уравнения (1) для частицы со спином $3/2$ с положительно определенным зарядом, причем представление Гупта ⁽²⁾ непосредственно связано с уравнениями и функцией Лагранжа, Паули и Фирца ⁽⁴⁾ с дополнительными спинорами. С другой стороны, имеется аналогичная связь представления Петраша ⁽³⁾ со спин-тензорными уравнениями и соответствующей функцией Лагранжа, данными Рарита и Швингером ⁽⁵⁾ без дополнительных величин. Следовательно, указав связь между представлениями Гельфанда — Яглома и Петраша — Гупта, мы покажем тем самым эквивалентность основных представлений уравнения для частицы со спином $3/2$ при нашем определении допустимых преобразований (7). Переход от представления Гельфанда — Яглома к представлениям Гупта — Петраша осуществляется преобразованиями S_1 и S_2 .

* Преобразования (7) можно распространить и на уравнения Дэффина — Кеммера для частиц со спином 0 и 1. Однако (7) нарушает эрмитовость матриц Кеммера и обычную связь между метрической матрицей и матрицами Кеммера.

$$S_1 = U_1 V_1 U_2, \quad S_2 = U_1 V_2 U_3. \quad (8)$$

Связь между представлениями Гупта и Петраша осуществляется преобразованием S_3 :

$$S_3 = U_2^* V_3 U_3. \quad (9)$$

При этом, например, $L^{i'} = S_2^{-1} L^i S_2$, где L^i — матрицы в представлении Гельфанда — Яглома, причем L^0 записана в виде:

$$L^0 = \begin{pmatrix} c_{\tau\tau'}^{3/2} & & & & \\ & c_{\tau\tau'}^{3/2} & & & \\ & & c_{\tau\tau'}^{3/2} & & \\ & & & c_{\tau\tau'}^{3/2} & \\ & & & & c_{\tau\tau'}^{1/2} \\ & & & & & c_{\tau\tau'}^{1/2} \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где $\|c_{\tau\tau'}^{3/2}\|$ и $\|c_{\tau\tau'}^{1/2}\|$ — матрицы, найденные в работе (1), формула (7.10); $L^{i'}$ — записанные в явном виде матрицы в представлении Петраша.

Матрицы U_i и V_i ($i = 1, 2, 3$), входящие в (8) и (9), имеют вид*:

$$V_i = \begin{pmatrix} I & & \\ & I & \\ & & k_i I \end{pmatrix}, \quad \text{где } I = \begin{pmatrix} 1 & \dots & \\ & 1 & \dots & \\ & & \dots & 1 \end{pmatrix}; \quad (11)$$

$$i = 1, 2, 3; \quad k_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad k_2 = 2 - \sqrt{3}, \quad k_3 = 2\sqrt{3} - 3;$$

$$U_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$U_2 = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$U_3 = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (14)$$

* Унитарные матрицы U_1 , U_2 и U_3 приводят, соответственно, метрические матрицы A , A' и A'' в представлениях Гельфанда и Яглома, Гупта и Петраша к диагональному виду, а матрицы V_1 , V_2 и V_3 осуществляют переход от одной диагональной метрической матрицы к другой, изменяя часть собственных значений.

где

$$u_1 = \begin{vmatrix} 0 & -\frac{ia}{\sqrt{2}} & ia & ia & -\frac{ia}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{b}{\sqrt{2}} & b & \frac{b}{\sqrt{2}} & \frac{b}{\sqrt{2}} & b & \frac{b}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{a}{\sqrt{2}} & a & -a & \frac{a}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{ib}{2a} & -\frac{ia}{2} & iab & -iab & \frac{ia}{2} & \frac{ib}{2a} \\ \frac{ib}{\sqrt{2}} & -ib & \frac{ib}{\sqrt{2}} & -\frac{ib}{\sqrt{2}} & ib & -\frac{ib}{\sqrt{2}} \\ -\frac{b}{2a} & \frac{a}{2} & ab & ab & \frac{a}{2} & -\frac{b}{2a} \end{vmatrix}, \quad u_2 = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{i}{2} & -\frac{i}{2} \end{vmatrix},$$

$$u_3 = \begin{vmatrix} \frac{ib}{\sqrt{2a}} & \frac{ib}{\sqrt{2a}} \\ 0 & 0 \\ \frac{b}{\sqrt{2a}} & -\frac{b}{\sqrt{2a}} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad u_4 = \begin{vmatrix} -\frac{ia}{2} & -\frac{ia}{2} \\ 0 & 0 \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \\ -i\sqrt{2a} & i\sqrt{2a} \\ 0 & 0 \\ \sqrt{2a} & \sqrt{2a} \end{vmatrix}, \quad (15)$$

$$u_5 = \begin{vmatrix} \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \\ \frac{i}{2} & -\frac{i}{2} \\ \frac{ia}{2} & \frac{ia}{2} \\ -\frac{a}{\sqrt{2}} & -\frac{a}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{ia}{\sqrt{2}} & \frac{ia}{\sqrt{2}} \end{vmatrix}, \quad u_6 = \begin{vmatrix} -\frac{ia}{2} & \frac{ia}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \\ -\frac{ia}{\sqrt{2}} & -\frac{ia}{\sqrt{2}} \\ -\frac{i}{2} & -\frac{i}{2} \\ -\frac{a}{\sqrt{2}} & \frac{a}{\sqrt{2}} \end{vmatrix},$$

$$u_7 = \begin{vmatrix} -b & b \\ -ib & -ib \end{vmatrix}, \quad u_8 = \begin{vmatrix} b & -b \\ -ib & -ib \end{vmatrix}, \quad u_9 = \begin{vmatrix} ib & ib \\ b & -b \end{vmatrix}, \quad u_{10} = \begin{vmatrix} -b & -b \\ -ib & ib \end{vmatrix},$$

где $a = \frac{1}{\sqrt{6}}$, $b = \frac{1}{2\sqrt{2}}$.

Существенное в этих преобразованиях заключается в изменении метрики в «дополнительном» подпространстве со спином $1/2$, что сказывается в формулировке дополнительных условий и вкладе «излишних» компонент волновой функции в уравнения.

Авторы пользуются случаем поблагодарить Я. М. Яглома за ценную дискуссию.

Ленинградский государственный педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
21 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Гельфанд, Я. М. Яглом, ЖЭТФ, 18, 703 (1948). ² S. N. Gupta, Phys. Rev., 95, 1334 (1954). ³ M. Petráš, Czechoslov. J. Phys., 5, 160 (1955). ⁴ M. Fierz, W. Pauli, Proc. Roy. Soc. London, A 173, 211 (1939). ⁵ W. Rarita, J. Schwinger, Phys. Rev., 60, 61 (1941).

С. М. ФЛЕЙШМАН

О ДВИЖЕНИИ СТРУКТУРНЫХ СЕЛЕВЫХ ПОТОКОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 26 X 1956)

Внезапные кратковременные паводки, возникающие в горных районах в результате интенсивных ливней, формируют селевые потоки (сели или ин). От обычных водных потоков они отличаются тем, что смывают с горных склонов большое количество мелкозема, а также вовлекают в свое движение продукты выветривания твердых горных пород. Значительное содержание твердой фазы изменяет физические свойства потока и его динамические характеристики и придает селевому потоку большую разрушительную силу. Вредное воздействие селей заключается, главным образом, в завалах, ополосах и разрушениях населенных пунктов, железных и шоссейных дорог, мостов и др. Нередко сели выносят валуны весом в десятки тонн.

Если основу твердой фазы селевого потока составляют глинистые и пылеватые частицы (коллоидные и близкие к ним) и количество воды в селе относительно невелико, то сель представляет собой компактную структуру, обладающую упруго-вязко-пластическими свойствами. Такие потоки мы будем называть структурными или связными. Качественно такой поток отличается от жидкого и представляет собой среду, промежуточную между жидкостью и твердым телом. В состоянии покоя масса такого потока представляет собой рыхлую падающуюся структуру. Структурное состояние селевой массы обуславливается взаимным молекулярным притяжением гидрофильных коллоидных частиц глины ^(1,2).

Вода в такой структуре находится как в виде гидратных оболочек, так и в иммобилизованном состоянии, будучи заземлена в ячейках пространственной структуры. Коллоидные частицы, образующие эту структуру, представляют активную часть селевого потока, позволяющую крупным тяжелым включениям не опускаться на дно под действием силы тяжести, а находиться в потоке во взвешенном состоянии.

Экспериментальное исследование * ⁽³⁾ показало, что способность структурного селевого потока удерживать во взвешенном состоянии крупные тяжелые включения является функцией эффективной (структурной) вязкости η_e и плотности γ_c селевой массы, образующей поток, а вязкость в свою очередь зависит от дисперсности частиц. Чем больше в грунте глинистых коллоидных частиц, тем при меньшей концентрации твердой фазы потока достигается данная вязкость. Это положение иллюстрируется табл. 1, в которой приведены определенные методом падения шарика по Стоксу значения динамической структурной вязкости селевой массы, образованной образцами различной жирности: состав 1 — более жирный грунт, содержащий 45% глинистых частиц, и состав 2 — менее жирный грунт, содержащий 18% глинистых частиц. Диапазон концентраций твердой фазы в потоке соответствует колебаниям объемных весов натуральных селевых потоков.

* Проведено во Всесоюзном научно-исследовательском институте транспортного строительства.

Из табл. 1 видно, что для получения вязкости в 3,7—3,8 пуаз требуется концентрация пылеватого суглинка в воде K , равная 66%, а концентрация жирной глины — всего лишь 35%. И наоборот, при одной и той же концентрации в 55% (при $\gamma_c = 1,5 \text{ г/см}^3$) селевая масса, образованная суглинком, обладала вязкостью в 1 пуаз, а масса, образованная глиной — 400 пуаз.

Опыты по определению удерживающей способности селевой массы, проводившиеся путем наложения на ее поверхность последовательно увели-

чивающейся нагрузки (в виде цементных, оловянных и свинцовых шариков различных размеров), показали, что величина нагрузки, при которой тяжелое тело не погружается на дно, а находится во взвешенном состоянии, целиком зависит от вязкости массы и не зависит при данной вязкости от ее концентрации (объемного веса).

Критическое значение вязкости η_0 , выше которого селевая масса обладает способностью удерживать в себе тяжелые включения, по эксперимен-

тальным данным составляет 2,5—3 пуаза (т. е. примерно в 250—300 раз больше вязкости воды). Эта величина и характеризует примерную границу между связным и несвязным потоками.

Движение связного (структурного) потока отличается от течения обычной «ньютоновской» жидкости тем, что оно начинается лишь после преодоления действующим напряжением τ начального сопротивления сдвигу τ_0 . Затем следует стадия разрушения структуры, когда структурная вязкость по мере увеличения τ уменьшается. В этой фазе движение структурного потока должно описываться гидродинамическим уравнением

$$\tau = \alpha \tau_0 + \eta^* dv/dn, \quad (1)$$

где $0 \leq \alpha \leq 1$; $\alpha \tau_0$ — часть τ_0 , последовательно уменьшающаяся по мере роста τ ; dv/dn — градиент скорости; при $dv/dn = 0$ $\alpha = 1$, при $dv/dn = [dv/dn]_1$ $\alpha = 0$; η^* — пластическая вязкость потока со структурой, разрушенной в той или иной степени. Формулу (1) можно записать так:

$$\tau = \alpha \tau_0 + \eta^* dv/dn = \eta_s dv/dn,$$

откуда

$$\eta_s = \eta^* + \frac{\alpha \tau_0}{dv/dn}.$$

При росте dv/dn , $\alpha \rightarrow 0$ и η_s убывает, стремясь к η^* . По мере дальнейшего роста градиента скорости dv/dn , после того как действующее напряжение τ превзойдет величину критического напряжения τ_1 , соответствующего полному разрушению структуры (т. е. при $[dv/dn]_1$), и ликвидации ядра, начинается третья стадия, которую можно назвать стадией вязкого течения, так как структура потока разрушена и, так же как у обычной жидкости, состояние потока может быть описано уравнением Ньютона:

$$\tau = \eta_s dv/dn, \quad (2)$$

где, таким образом, $\eta_s = \eta^*$ при $dv/dn \geq [dv/dn]_1$ и $\alpha = 0$.

Этим же уравнением следует описывать движение потока с неполностью разрушенной структурой в случае, если имеет место установившееся движение, соответствующее некоторой определенной степени разруше-

я структуры, и не происходит дальнейшего ее разрушения или упрочнения. Простое же применение уравнение Шведова — Бингама

$$\tau = \tau_0 + \eta_s dv / dn \quad (3)$$

описанию движущейся системы неправомерно, так как с повышением напряжения сдвига структурные связи между частицами все более ослабевают и простое сложение статической величины, какой является τ_0 , с динамическим скоростным градиентом не соответствует действительной картине движения. В действительности по мере увеличения скорости движения



Рис. 1. Схема гидродинамических состояний структурного потока от начала до конца его движения.

разрушения структурных связей все меньшая доля τ_0 участвует в сопротивлении движению, пока, наконец при $\alpha = 0$ имеет место обычное вязкое движение (рис. 1).

Проведенные на специальном лотке экспериментальные исследования движения структурного селевого потока показали, что его сопротивление движению обуславливается вязкостью и плотностью потока и что при прочих равных условиях (русловые размеры и характеристики) скорость движения такого потока всегда ниже, чем скорость движения водного потока

$$v_c = v_b (1 - a), \quad (4)$$

где a — показатель, учитывающий структурные характеристики рассматриваемого потока. По нашим экспериментальным данным

$$a = 0,09 \sqrt{\eta_s - \eta_0} - b (\gamma_s - 1), \quad (5)$$

где η_s — эффективная вязкость потока; γ_s — его объемный вес; η_0 — начальная вязкость структурного потока (~ 3 пуаза); $b = \text{tg}(3\gamma_s)$.

Экспериментально полученные значения v_c показаны на рис. 2.

При скорости движения несколько меньшей чем скорость водного потока структурный селевой поток обладает значительно большей, чем водный, транспортирующей способностью. Способность движущегося селя переносить

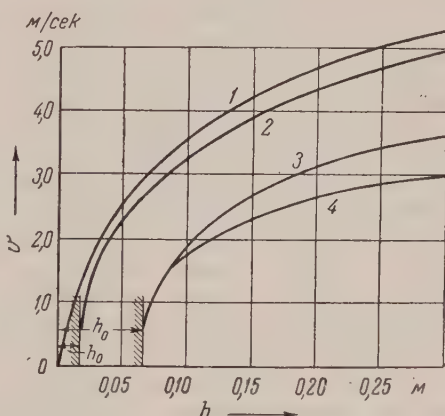


Рис. 2. Кривые зависимости скорости движения структурной селевой массы v_c от глубины потока h . 1 — вода; 2 — $\eta = 2,5$ пуаз, $\gamma = 1,48$ г/см³; 3 — $\eta = 7,0$ пуаз, $\gamma = 1,31$ г/см³; 4 — $\eta = 7,0$ пуаз, $\gamma = 1,58$ г/см³.

сильно во взвешенном состоянии крупные тяжелые включения намного выше удерживающей способности этой же селевой массы, находящейся в статическом состоянии, несмотря на разрушение структуры движущегося потока. Объясняется это тем, что при движении разрушение структуры происходит в направлении движения потока. Отсутствие вертикального разрушения структуры не позволяет тяжелому валуну оседать на дно. В то же время скоростной градиент самого потока сообщает валуну движение, а смазка между валунами и массой потока способствует движению. Таким образом, оба фактора — и тангенциальная влекущая сила, и структурные качества потока способствуют передвижению им крупных включений.

Экспериментальные исследования показали, что при значениях $\eta_s = 7$ пуаз и $\gamma_c = 1,58$ г/см³ вязко-пластичный селевой поток при скорости 2 м/сек способен транспортировать одиночные бетонные кубы весом Q в 300—350 раз больше, чем кубы, передвигаемые водным потоком, движущимся с такой же скоростью,

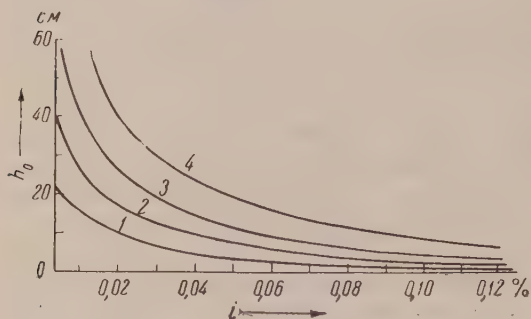


Рис. 3. Кривые зависимости глубины остаточного слоя h_0 от вязкости потока η_s и уклона русла i . 1 — $\eta_s = 3$ пуаз; 2 — 7 пуаз; 3 — 12 пуаз; 4 — 20 пуаз

и весом в 80—90 раз больше, чем селевая масса могла удерживать в состоянии покоя. По мере увеличения вязкости и плотности массы потока отношение Q_c/Q_v еще более возрастает. Опыты показали также, что крупные тяжелые тела движутся в потоке со скоростью v_t , отстающей от скорости самого потока тем больше, чем меньше вязкость потока и чем больше размер (вес) включения, т. е. $v_c - v_t$ прямо пропорционально размеру тяжелого

включения d и обратно пропорционально вязкости потока η_s . От величины скорости потока это отставание не зависит. В потоках значительной вязкости (тестообразная консистенция) $(v_c - v_t) \rightarrow 0$, и наблюдается переход к флокулированному движению ($v_c = v_t$).

Ввиду наличия начального сопротивления сдвигу τ_0 структурный вязко-пластический поток характеризуется остаточным придонным слоем h_0 (см. рис. 2), величина которого зависит от вязкости потока и уклона русла. При прекращении движения потока слой h_0 остается в русле. Экспериментально получены значения h_0 для различных величин h_0 и i (см. рис. 3).

Таким образом, вязко-пластический структурный селевой поток представляет собой среду, промежуточную между жидким и твердым телом, обладающую как некоторыми свойствами жидкостей (текучесть, неразрывность), так и некоторыми свойствами твердых тел (удерживающая взвешивающая способность по отношению к тяжелым телам, начальное сопротивление сдвига).

Изложенные положения, очевидно, справедливы по отношению к движению не только селевых потоков, но и любых гидрофильных вязко-пластических сред (бетонная смесь, глинистые растворы и т. д.).

Всесоюзный научно-исследовательский институт
транспортного строительства

Поступило
23 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Вязкость жидкостей и коллоидных растворов, ч. I, Изд. АН СССР, 1941.
- ² Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 17, в. 2, 107 (1955).
- ³ С. М. Флейшман, Селевые потоки и проектирование дорог в районе их распространения, М., 1955.

Н. Ф. БАРАКИНА

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА КРОВЕТВОРНЫЕ ОРГАНЫ В УСЛОВИЯХ ЗАЩИТЫ ЖИВОТНОГО ОРГАНИЗМА ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 12 I 1957)

Уже в первое десятилетие после открытия рентгеновских лучей и явления радиоактивности было установлено, что при облучении животного наиболее ранние и значительные нарушения наступают в органах кроветворения (1-5). Описательные работы, составляющие основную массу исследований, позволяют раскрыть сущности реакции организма на воздействие радиации. Несомненно, что одним из наиболее многообещающих путей познания механизмов действия ионизирующих излучений на организм является изучение условий, изменяющих эффект этих излучений, и в первую очередь факторов, оказывающих защитное влияние.

Обнаружено, что относительно сильным защитным действием обладают окисью углерода, в том случае если организм в момент облучения находится в атмосфере, содержащей это вещество (6-8).

Этот метод был использован и в нашей работе, конкретная задача которой состояла в следующем: 1) выявить особенности лучевой реакции кроветворных органов в условиях защиты организма окисью углерода; 2) определить степень радиочувствительности различных клеточных элементов миелоидного и лимфоидного кроветворения.

Взрослые белые мыши обоего пола подвергались однократному общему воздействию рентгеновскими лучами в абсолютно смертельных дозах (700, 1000, 5000 г) при следующих условиях облучения: напряжение 160 кв, ток 5 ма, фильтр 0,5 мм Cu + 0,75 мм Al, мощность дозы 61 г/мин. При применении в качестве защитного агента окиси углерода животные облучались 700 и 1000 г в атмосфере, содержащей 0,25—0,5% объемн. СО. Костный мозг и селезенка в разные сроки после облучения фиксировались жидкостью Гелли. Окраска препаратов производилась Азур II-эозином, малауном с докраской эозином. Всего в опытах использовано 440 мышей.

Выживаемость мышей при облучении их в атмосфере, содержащей окись углерода, существенно повышается

Первые деструктивные изменения в костном мозге при дозах 700 и 1000 г отмечаются через 24 часа, а при дозе 5000 г сразу же после облучения. У защищенных окисью углерода мышей при обеих применявшихся дозах (700 и 1000 г) начало деструкции проявляется только через 48 часов после воздействия. Во всех случаях клеточная деструкция имеет сходную морфологическую картину и вначале охватывает незначительное число клеток.

В последующие сроки разрушение быстро нарастает и сопровождается фацитозом. Освобождение костного мозга от клеточных осколков при всех использованных дозах в контроле и в опыте заканчивается в течение первых суток после воздействия. К этому сроку число клеточных элементов значительно уменьшается, и рельефно выступает ретикулярный остов.

Доза, г	Окись углерода, %	Выживаемость мышей, %
700	—	2,3
700	0,5	87
1000	—	0
1000	0,5	35
5000	—	0

Применение количественного учета клеточных элементов в контроле и в опыте с окисью углерода дало возможность отчетливо показать, что глубина поражения даже при абсолютно летальных дозах существенно различается у защищенных и незащищенных животных (рис. 1). Количественный

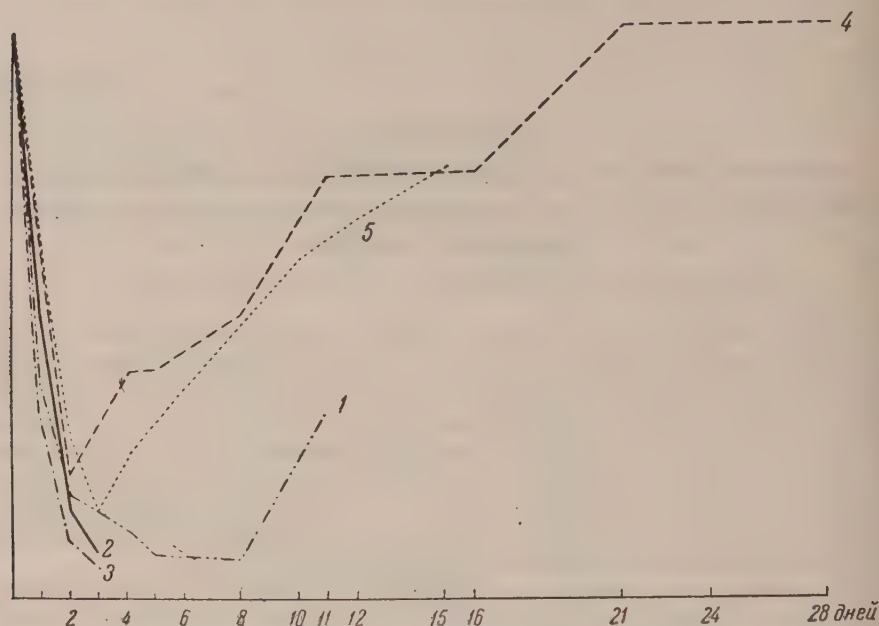


Рис. 1. Процентное содержание клеток костного мозга мышей в различные сроки после облучения рентгеновскими лучами: 1—700 г, 2—1000 г, 3—5000 г, 4—700 г, в атмосфере с CO, 5—1000 г в атмосфере с CO

метод позволил также оценить относительную радиочувствительность различных групп клеток костного мозга. Выяснилось, что эритробластическая ткань более чувствительна к воздействию ионизирующих излучений, чем незрелые клетки гранулоцитарного ряда. Как видно на рис. 2, число ядерных клеток красной крови убывает быстрее, чем число незрелых клеток белого ряда. Зрелые лейкоциты деструкции не подвергаются, и число их резко снижается только через 2 суток после воздействия, при всех дозах как в контроле, так и при защите окисью углерода. Гемоцитобласты так же рано, как и базофильные эритробласты, испытывают изменения после действия радиации, и к концу первых суток их процентное содержание резко падает.

Большая или меньшая радиочувствительность закономерно проявлялась у определенных групп клеток костного мозга как в контроле, так и в опыте с окисью углерода и при всех испытанных дозах радиации. Вместе с тем, как об этом уже говорилось, общая степень повреждения всех клеточных элементов в случае защиты была выражена слабее. Наши материалы позволяют расположить все клетки костного мозга в следующий ряд в порядке убывающей радиочувствительности: базофильный эритробласт, гемоцитобласт, промиелоцит, полихроматофильный эритробласт, миелоцит, метамиелоцит, нормобласт, зрелый лейкоцит, мегакариоцит.

Еще более отчетливо разница между контролем и опытом выступает при анализе морфологической картины в период восстановления костного мозга. Так, в контроле при дозе 700 г более или менее интенсивная регенерация наблюдается только через 11 суток после облучения, при дозах же 1000 и 5000 г восстановительные процессы в костном мозге вообще отметить не удалось. У защищенных окисью углерода мышей при дозе 700 г уже через 4 суток в костном мозге идут интенсивные регенерационные процессы

рис. 1, 2А). Уже к 8—12 суткам весь просвет полости кости заполнен свободными костномозговыми клетками, причем это в основном еще незрелые клетки эритро- и гранулопоэтического рядов, а также гемоцитобласты. Через 21 сутки наступает нормализация клеточного состава костного мозга.

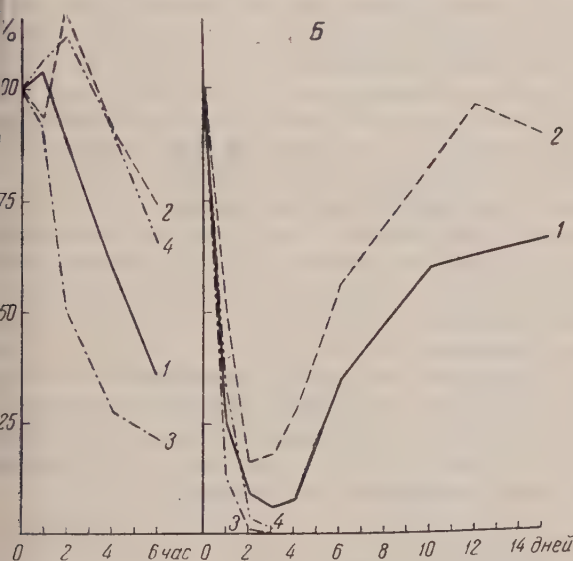
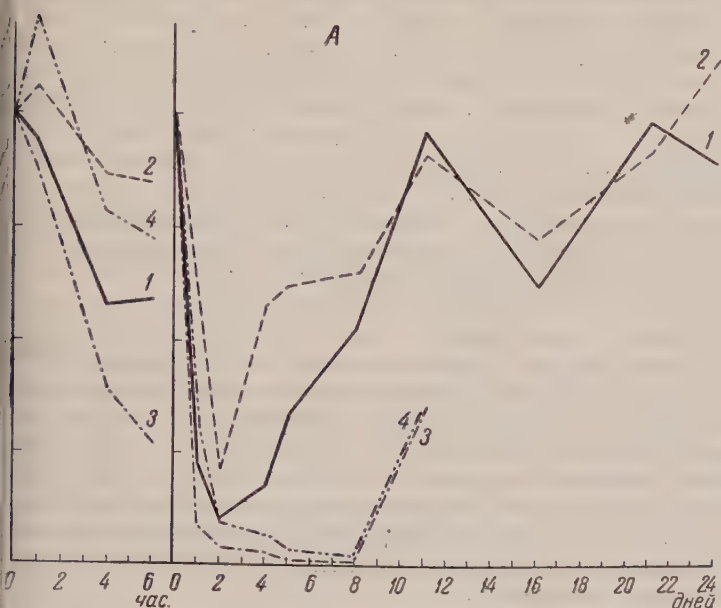


Рис. 2. Процентное содержание клеток костного мозга мышей в различные сроки после облучения дозами 700 г (А) и 1000 г (Б): 1— ядерные клетки красной крови, облучение в атмосфере с CO , 2 — незрелые клетки белой крови, облучение в атмосфере с CO , 3—ядерные клетки красной крови, простое облучение, 4 — незрелые клетки белой крови, простое облучение

и дозе 1000 г у защищенных мышей нарастание репарационных процессов идет медленнее, но начало их можно уже отметить на 4 сутки после действия рентгеновскими лучами (рис. 2Б). При восстановлении клеточного состава отчетливо выступает большая скорость репарации элементов красного ряда. Незрелые формы белого ряда восстанавливаются с меньшей скоростью (рис. 2). Одновременно с восстановлением клеточных элементов костного мозга нормализуется и его общая морфологическая картина.

Ионизирующие излучения вызывают раннее и сильное нарушение процессов кроветворения в селезенке, где, как известно, у мышей осуществляется и лимфоидное, и миелоидное кроветворение. Деструктивные процессы

протекают с одинаковыми морфологическими показателями как у защищенных, так и у незащищенных животных. Однако, как и в костном мозге, начало деструкции отодвигается на более поздний срок по сравнению с контролем. При значительном оголении остова селезенки защищенных окисью углерода мышей клеточный состав и белой и красной пульпы все же много богаче, чем у контрольных животных при тех же дозах радиации.

Первыми клетками, которые под действием радиации подвергаются изменениям, являются малые лимфоциты, затем средние и большие лимфоциты. Ретикулярные клетки и макрофаги обнаруживают наибольшую радиостойчивость. Восстановительные процессы в селезенке незащищенных животных имеют место только при дозе 700 г и только в белой пульпе. Регенерации клеток миелоидного ряда не наблюдалось. У защищенных окисью углерода животных при дозе 700 г репарационные процессы интенсивно идут уже на 4—5 сутки после облучения, причем как в белой, так и в красной пульпе. Через 11—16 суток можно говорить о практически полной нормализации селезенки. У защищенных окисью углерода мышей при дозе 1000 г восстановительные процессы начинаются на 6—8 сутки после облучения, а через 12 суток селезенка заполняется клеточными элементами.

Таким образом, защита мышей окисью углерода не предотвращает деструктивных изменений в костном мозге и селезенке, как и не останавливает их дальнейшей дегенерации — она лишь ослабляет их. Деструкция у защищенных животных наступает позже и в меньшей степени затрагивает кроветворные клетки. В ткани кроветворных органов остаются очаги клеток, которые по-видимому, и обеспечивают последующую раннюю и бурную регенерацию клеточных элементов.

На наш взгляд поражение кроветворной системы имеет существенное значение в общей лучевой реакции организма. Опыты показали, что средняя продолжительность жизни облученных животных совпадает с периодом времени, к которому число клеточных элементов в костном мозге и селезенке достигает минимума. Так, у незащищенных мышей при дозе 700 г средняя продолжительность жизни равна 7 дням, а количество клеток костного мозга достигает минимума через 8 дней после воздействия и составляет 7% от исходной величины. В случае же защиты мышей окисью углерода быстрое восстановление кроветворения несомненно способствует выживанию облученных животных. Косвенно об этом же говорят литературные данные⁽⁹⁻¹²⁾, согласно которым защита отдельных участков кроветворных органов путем экранирования, введения взвеси гомологического костного мозга и гомогенатов селезенки и подсадки последних отчетливо увеличивает выживаемость животных.

Что касается механизма защитного действия, оказываемого окисью углерода, то если исходить из представлений, развиваемых теорией косвенного действия радиации, он, по-видимому, связан с созданием в момент облучения в организме гипоксических условий в результате образования в крови значительных количеств карбооксигемоглобина.

Поступило
8 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Heineke, *Deutsch. Zs. f. Chir.*, **78**, 196 (1905). ² W. Bloom, *Hystopathology of Irradiation from External and Internal Sources*, N. Y., 1948. ³ F. S. Lawrence, A. H. Dowdy, W. E. Valentine, *Radiology*, **51**, 3, 400 (1948). ⁴ А. П. Егоров, В. В. Бочкарев, Кроветворение и ионизирующая радиация, М., 1950. ⁵ J. Barrow, J. L. Tullis, *Arch. of Pathol.*, **53**, 5, 391 (1952). ⁶ P. Bonet-Maury, F. Patti, *J. Radiol. et Electrol.*, **35**, 11—12, 851 (1954). ⁷ Э. Я. Граевский, Сборн. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955, стр. 34. ⁸ E. B. Konessi, W. F. Taylor, S. S. Wilks, *Rad. Res.*, **3**, 2, 157 (1955). ⁹ E. Lorenz, D. Urhoff, E. Reid, E. Shelton, *J. Nat. Cancer Inst.*, **12**, 197 (1951). ¹⁰ L. O. Jacobson, *Am. J. Roentgenol.*, *Rad. thes. Nucl. Med.*, **72**, 4, 543 (1954). ¹¹ Н. И. Шапиро, Н. И. Нурдин, М. А. Волкович, Е. Н. Колодий, Сборник работ по радиобиологии, 1955. ¹² B. B. Hirsch, M. B. Brown, E. C. Nagareda, H. S. Kaplan, *Rad. Res.*, **5**, 1, 52 (1956).

Э. Я. ГРАЕВСКИЙ и М. М. КОНСТАНТИНОВА

Б ОТСУТСТВИИ ЗАЩИТНОГО ВЛИЯНИЯ ГИСТОТОКСИЧЕСКОЙ ГИПОКСИИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 12 II 1957)

Ионизирующие излучения, особенно те из них, которые характеризуются малой плотностью ионизации, повреждают биологические объекты в меньшей степени, если облучение осуществляется в анаэробных условиях. Несомненным защитным влиянием обладают аноксическая, циркуляторная и гемическая форма гипоксии. Несколько особняком стоит вопрос о защитном влиянии гистотоксической гипоксии, вызываемой действием на организм некоторых ингибиторов тканевого дыхания. При рентгеновском облучении был описан положительный эффект применения солей синильной кислоты на мышцах (^{1,2}), на корешках гороха (³), на инфузориях (⁴); в случае ряда ингибиторов тканевого дыхания (цианистого калия, окиси углерода, гидросиламина, азиды натрия) — на *Sarcina lutea* (⁵). Защитный эффект был обнаружен также при действии ультрафиолетовых лучей на бактерий *Escherichia coli*, находившихся в атмосфере окиси углерода (⁶).

Однако результаты некоторых исследований ставят под сомнение самый факт защитного влияния цианидов. Так, при облучении крыс рентгеновыми лучами не обнаружено защитного влияния цианидов (⁷). Более того, экспериментах на эмбрионах кузнечика цианистый калий при действии во время облучения усугублял повреждающее влияние лучевого воздействия (⁸). Аналогичное усиление цианидами лучевого повреждения было обнаружено также в опытах с перевиваемыми опухолевыми тканями (⁹).

Недостаточная выясненность механизма «кислородного эффекта», большое значение этого вопроса для понимания путей влияния ионизирующей радиации на живые системы, а также крайняя противоречивость данных и недостаточная теоретическая обоснованность представлений о защитном влиянии гистотоксической гипоксии побудили нас исследовать влияние веществ, вызывающих эту форму гипоксии, на лучевую реакцию организма.

Исследовалось влияние цианистого калия и окиси углерода на лучевое повреждение *Escherichia coli*, где защитный эффект этих агентов (если бы он был выявлен) должен был быть отнесен за счет угнетения дыхательных систем.

Суточные культуры *Escherichia coli*, выращенные на мясо-пептонном агаре, смывались физиологическим раствором. В 1 мл бактериальной взвеси содержалось от 1 до 10 млрд. микробных тел. Взвесь бактерий облучалась рентгеновскими лучами в цилиндрах из плексигласа, емкостью 0,5 мл, при следующих условиях: 190 кв, 15 ма, расстояние 20 см, без фильтра, мощность дозы 500—900 г/мин. Дозы радиации варьировали от 1 до 20 кг. В экспериментах с цианистым калием бактерии находились в растворе этого вещества (концентрация 1/500 М) в течение 1 часа до облучения и в продолжение всего времени облучения. В опытах с окисью углерода бактерии находились в атмосфере 95% окиси углерода в течение 5—10 мин. до облучения, а также весь период облучения. После облучения разведенная бак-

териальная взвесь высевалась в равных количествах на агаровую среду «Эндо» в чашки Петри. Подсчитывались колонии бактерий, выросшие за сутки при 37°, на опытных и контрольных чашках. Для каждой серии опытов вычислялись средние величины. Результаты, статистически обработанные, выражались в процентах к соответствующему контролю. Контролем для бактерий, облучавшихся в обычных условиях, служили необлученные бактерии, а для бактерий, облучавшихся в присутствии цианистого калия и окиси углерода — микроорганизмы, которые находились в течение такого же срока под влиянием одного из этих агентов, но не подвергались действию радиации.

В предварительных экспериментах было установлено, что ни окись углерода, ни цианистый калий в применявшихся в наших опытах концентрациях и сроках воздействия сами по себе не изменяли существенно выживаемости бактерий и их способности к размножению. Вместе с тем, эти вещества (цианистый калий в концентрации 1/500 М, окись углерода при концентрации 80 объемн. %) вызывали отчетливое угнетение дыхания бактерий:

Контроль	$100 \pm 10,5$ $n = 6$	Контроль	$100 \pm 1,3$ $n = 10$
KCN (1/500 М)	$36,5 \pm 5,9$ $n = 5$	CO 80%	$83,0 \pm 7,5$ $n = 7$
		O ₂ 20%	

Интенсивность дыхания бактерий определялась в аппарате Варбурга в фосфатном буфере с глюкозой при pH 5,5 и температуре 30,0°.

Таблица 1

Доза, кг	1	3	5	10	15	20
Контроль	$92,3 \pm 2,1$ $n=15$	$64,0 \pm 4,4$ $n=18$	$34,8 \pm 6,7$ $n=24$	$8,5 \pm 7,0$ $n=8$	0,6 $n=5$	1,5 $n=5$
В присутствии KCl (1/500 М)	$53,1 \pm 9,7$ $n=25$	$23,2 \pm 9,4$ $n=15$	$13,8 \pm 7,5$ $n=23$	$6,4 \pm 2,0$ $n=10$	1,5 $n=5$	1,9 $n=6$
Контроль	$60,4 \pm 13$ $n=14$	$41,3 \pm 9,7$ $n=14$	$24,7 \pm 6,9$ $n=9$	$6,8 \pm 2,3$ $n=7$		
В атмосфере 95% CO	$74,8 \pm 14$ $n=16$	$39,2 \pm 8,1$ $n=16$	$17,3 \pm 2,4$ $n=16$	$7,9 \pm 2,7$ $n=8$		

Результаты опытов с облучением бактерий приведены в табл. 1, из которой следует, что как окись углерода, так и цианистый калий при действии на микроорганизмы до и во время облучения не оказывали благоприятного влияния на способность облученных бактерий к размножению. В большинстве случаев в присутствии цианистого калия и окиси углерода отмечалась даже тенденция к усилению радиационного повреждения.

Таким образом, угнетение дыхательных ферментных систем не изменяет радиочувствительности бактерий *E. coli*.

Вместе с тем известно (¹⁰⁻¹²), что окись углерода резко повышает выживаемость и продолжительность жизни облученных млекопитающих, и защитное действие этого вещества может быть объяснено не только как следствие угнетения тканевого дыхания, но и как результат уменьшения доступа кислорода к тканям из-за блокирования гемоглобина; благотворное влияние солей синильной кислоты остается неясным и представляется недостаточно доказанным.

В связи с этим мы провели исследование влияния цианистого калия на лучевое повреждение млекопитающих. В этих опытах были использованы взрослые белые мыши весом 18—23 г. Животные подвергались однократному общему воздействию рентгеновских лучей в дозе 700 г при следующих усло-

ях: 150 кв, 10 ма, мощность дозы 40—60 г/мин; фильтры 0,5 мм Си и 75 мм Al. За 10—15 мин. до облучения животному внутривенно вводился KCN из расчета 0,1 мг в 0,5 мл физиологического раствора. Заблуждениями животными велись наблюдения в течение 30 дней после облучения.

Таблица 2

	Выживаемость, %			Средняя продолжительность жизни погибших животных, дни
	общее число животных	число выживших животных	% выживших животных	
Контроль	197	11	$5,58 \pm 2,7$	$8,49 \pm 0,25$
Введение перед облучением 0,1 мг KCN	183	12	$6,55 \pm 1,5$	$10,65 \pm 0,4$

Результаты экспериментов, представленные в табл. 2, показывают, что введение цианистого калия в дозах, близких к летальным, не вызывало повышения выживаемости и заметного увеличения продолжительности жизни облученных животных.

Таким образом, результаты наших опытов, проведенных на мышах, противоречат материалам, полученным бельгийскими исследователями на том же объекте и в близких условиях эксперимента⁽¹³⁾. Следует указать, что эти авторы относят соли синильной кислоты к числу наиболее эффективных защитных веществ.

Защитное влияние веществ, вызывающих гистотоксическую гипоксию, обычно объясняют появлением в результате блокирования дыхательной системы недоокисленных продуктов, способных связывать окисляющие радикалы и перекись водорода. Эта гипотеза конкурентного защитного механизма для некоторых ингибиторов тканевого дыхания (цианиды) разделяется большинством исследователей^(4,13,14). Другие авторы полагают, что в осуществлении защитного влияния ингибиторов тканевого дыхания определяющую роль играет состояние дыхательного механизма⁽⁵⁾.

Эти и некоторые другие гипотезы, пытающиеся объяснить механизм защитного влияния гистотоксической гипоксии, представляются недостаточно обоснованными.

Гистотоксическая гипоксия, которая обуславливается угнетением тех или иных звеньев процесса тканевого дыхания, в отличие от других форм аноксии, в наших опытах не оказывала благотворного влияния на лучевую реакцию биологических систем. Наоборот, и на бактериях, и на мышах введение цианистого калия даже несколько усиливало повреждающее действие радиации.

Защитного эффекта при гистотоксической гипоксии трудно ожидать также исходя из теоретических представлений. При таких формах гипоксии, как аноксическая, циркуляторная, анемическая, тем или иным путем прекращается доступ кислорода к тканям, в результате, чего создаются препятствия для образования некоторых продуктов радиолиза воды и, этим самым ослабляется действие радиации; при гистотоксической же гипоксии этот механизм защитного влияния, по-видимому, должен отсутствовать, поскольку в тканях в результате блокирования дыхательных систем можно ожидать уменьшения количества кислорода, а наоборот его увеличения. Этим, возможно, и обусловлено усиление радиационного эффекта в наших опытах в экспериментах на эмбрионах кузнечиков⁽⁸⁾ и опухолевых клетках⁽⁹⁾.

Вместе с тем не исключена возможность суммирования повреждающего действия цианистого калия и радиации, как это было отмечено для действия солей синильной кислоты на мышей при фракционированном облучении⁽¹⁵⁾.

Что же касается защитного влияния окиси углерода при лучевом воздействии на мышей, то оно является прежде всего следствием образования значительных количеств карбоксигемоглобина. Отсюда следует, что защитное влияние, оказываемое этим веществом, может иметь место только в момент облучения.

Можно думать, что окислительные процессы, развивающиеся в организме после облучения, идут иными путями, чем процессы нормального биологического окисления.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
8 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Z. M. Bacq, A. Herve, I. Lecompte, P. Fischer, Science, 3, 356 (1950). ² H. Betz, C. R. Soc. Biol., 144, 78, 593 (1950). ³ Z. M. Bacq, A. Herve, Arch. Intern. Physiol., 59, 3, 348 (1951). ⁴ Z. M. Bacq, H. Mugard, A. Herve, Acta Radiol., 38 (6), 489 (1952). ⁵ H. Laser, Nature, 174, 4433, 753 (1954). ⁶ R. Mefferd, Th. Matney, Science, 115, 2979, 116 (1952). ⁷ A. H. Dowdy, L. R. Bennett, S. M. Chastain, Radiology, 55 (6), 879 (1950). ⁸ T. N. Tahmisian, R. L. Devine, Rad. Res., 3, 2, 182 (1955). ⁹ H. G. Crabtree, W. Cramer, Proc. Roy. Soc., 113, ser. B, 782, 238 (1933). ¹⁰ P. Bonnet-Maury, F. Patti, J. Radiol. et Electrol., 37, 11—12, 851 (1954). ¹¹ Э. Я. Граевский, Сборн. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, М., 1955, стр. 34—50. ¹² E. B. Konessi, W. F. Taylor, S. S. Wilks, Rad. Res., 3, 2, 157 (1955). ¹³ Z. M. Bacq, P. Alexander, Fundamentals of Radiobiology, 1955, p. 290—327. ¹⁴ И. И. Иванов, В. С. Балабуха, Е. Ф. Романцев, Т. А. Федорова, Обмен веществ при лучевой болезни, 1956. ¹⁵ H. Betz, L. Frühling, C. R. Soc. Biol., 144, 7—8, 595 (1950).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. АРХАРОВ и Б. С. БОРИСОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ МАГНЕТИТА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 9 VII 1956)

Одним из звеньев сложного процесса высокотемпературного окисления железа является кристаллохимическая перестройка на границе слоев магнетита (М) и гематита (Г) в окалине (^{1,2}). Аналогичная перестройка происходит в ходе важных металлургических процессов (окисление магнетита, восстановление гематита). Поэтому исследование механизма такой перестройки представляет и практический и научный интерес.

В работах, проведенных на монокристаллах (^{3,4}), для сочленения М/Г были получены ориентационные соотношения:

$$(111) \text{Г} \parallel (111) \text{М}; \quad [211] \text{Г} \parallel [110] \text{М}. \quad (1)$$

Однако в ряде случаев, когда имеет место перестройка решеток $\text{М} \rightarrow \text{Г}$, ориентационные связи оказываются осложненными действием дополнительных факторов.

При окислении железа в воздухе в области достаточно высоких температур (где преобладающее значение имеет диффузия металла на внешнюю поверхность окалины) на границе внешнего и среднего слоев окалины идет перестройка $\text{Г} \rightarrow \text{М}$. При этом в слое гематита имеется текстура с ориентацией кристаллов плоскостью (111) параллельно наружной поверхности (нп):

$$(111) \text{Г} \parallel \text{нп}. \quad (2)$$

В образующихся из них кристаллах магнетита обнаруживается текстура (^{5,6}).

$$(100) \text{М} \parallel \text{нп}. \quad (3)$$

Причина несогласия этой ориентационной связи с (1) заключается в том, что кристаллы магнетита, возникающие в окалине при окислении железа в этих случаях, испытывают фазовый самонаклеп вследствие большого увеличения объема при перестройке и далее рекристаллизуются. Таким образом, наблюдаемая здесь ориентация кристаллов магнетита определяется текстурой рекристаллизационного роста, а не ориентационной связью.

В случае, когда железо окисляется сначала в водяном паре с образованием в наружном слое окалины кристаллов магнетита с текстурой (3), затем в воздухе, перестройка $\text{М} \rightarrow \text{Г}$ также осложняется объемными изменениями, нарушающими ориентационную связь. Рентгенографически здесь было наблюдеено (в некоторой стадии процесса) исчезновение текстуры при перестройке (⁷).

В случае же, когда железо, вначале окисленное с поверхности в воздухе, текстурой (2) в наружном слое продолжает затем окисляться в смеси водяного пара с водородом, происходит перестройка $\text{Г} \rightarrow \text{М}$ с ориентацией (⁸).

$$(111) \text{М} \parallel \text{нп}. \quad (4)$$

что вполне соответствует соотношениям (1).

Окисление железа в воздухе при более низких, «промежуточных» температурах ⁽⁹⁾ идет с относительным преобладанием диффузии кислорода через окалину внутрь. В этом случае на границе наружного и среднего слоев окарины происходит перестройка $M \rightarrow \Gamma$. Здесь обнаруживается сочленение текстур:

$$(110)M \parallel (11\bar{2})\Gamma \parallel \text{нп.} \quad (5)$$

При достаточном повышении температуры или удлинении выдержки в слоях гематита и магнетита происходит изменение, в результате которого вместо текстуры (5) возникают и развиваются текстуры (2) и (3). Известно также, что природный магнетит окисляется в гематит с заметной скоростью лишь начиная с 800° , тогда как синтетически полученная закись-окись железа переходит в α -окись при нагреве до 550° ⁽¹⁰⁾. Наблюдается и большая химическая инертность природного магнетита сравнительно с синтетическим в отношении реакции восстановления ⁽¹¹⁾.

Приведенные факты показывают, что кристаллохимический механизм реакции $M \rightleftharpoons \Gamma$ требует дальнейшей детализации. С этой целью мы провели опыты по окислению монокристаллов природного магнетита в воздухе при разных температурах и структурный анализ продуктов окисления. Применялись рентгенографический и электронографический методы анализа.

Естественная (октаэдрическая) грань кристалла магнетита в исходном состоянии и поверхностный слой кристалла магнетита после окисления его при температурах выше 800° нами исследовался рентгенографическим методом. Результаты поверхностного окисления естественной грани кристалла магнетита при температурах 800 и 600° выяснились электронографически.

При всех исследованных температурах в начальной стадии окисления на грани октаэдра магнетита образуется псевдо-монокристалльный слой гематита, дающий дифракционные пятна, которые по своему положению соответствуют α''' -разновидности*.

Следует отметить, что в электронографической картине псевдомонокристалльного слоя α''' - Γ , полученного при 800 и 600° , кроме пятен, соответствующих нормальной решетке α - Fe_2O_3 , получается большое количество дополнительных, «запрещенных» дифракционных пятен, свидетельствующих о том, что решетка гематита в этом слое имеет специфические отличия от нормы. В частности, очень ярко выражен диатропный максимум (222), характерный для α''' - Γ . Во всех случаях гематит, образующийся на октаэдрической грани магнетита в начальной стадии, имеет очень совершенную ориентацию типа (1).

В ходе дальнейшего окисления происходят изменения в строении поверхностного слоя гематита. При температурах 800° и выше эти изменения заключаются в постепенном снижении степени совершенства указанной ориентации: дифракционные пятна превращаются в текстурные максимумы. Степень совершенства текстуры значительно дольше сохраняется при 800° , нежели при более высоких температурах.

На рис. 1а дана рентгенограмма исходного состояния естественной грани магнетита; на рис. 1б — ее состояния после окисления при 1100° в течение 12 час. здесь видна суперпозиция дифракционных картин псевдомонокристалльного α''' - Γ и исходного магнетита, ориентированного по типу (1).

На рис. 2а, б даны электронограммы слоя продуктов окисления естественной октаэдрической грани кристалла магнетита при 800° в течение 10 мин. (а) и 20 час. (б). Эти картины отвечают решетке α''' - Γ , ориентированной также по типу (1).

* Т. е. гематиту с решеткой, комплектной в своей кислородной части и с некоторым количеством вакантных узлов в железной части, в отличие от α'' -разновидности, имеющей при том же составе решетку, комплектную в обеих частях и с некоторым количеством избыточных кислородных атомов, внедрившихся в междоузлия.



Рис. 2.

К статъе Архарова, Борисова, к стр. 293

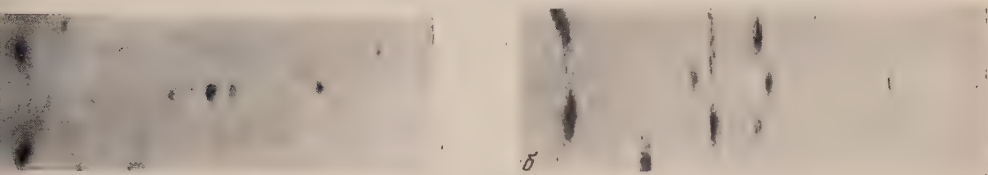


Рис. 1

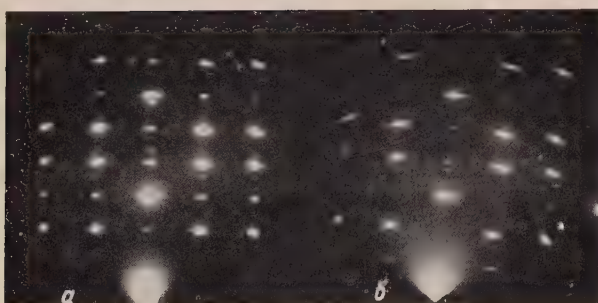


Рис. 2

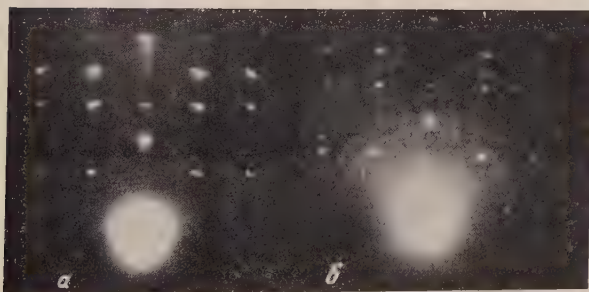


Рис. 3

Рис. 3а, б дают электронографическую картину естественной грани кристалла магнетита после окисления при 600° в течение 10 мин. (а) и 4 час. (б). Из этих картин видно, что более ранняя стадия окисления при 600° (с. 3а) вполне сходна с ранними стадиями при более высоких температурах. Дальнейшее же окисление при 600° сопровождается новыми явлениями, которые, не происходят при более высоких температурах.

На электронограмме рис. 3б выявляются мелкоточечные дебаевские кольца с размытыми текстурными максимумами. Положение колец и максимумов на них свидетельствует о том, что на внешней стороне первичного псевдонокристалльного слоя α''' -Г образуется мелкокристаллический α''' -Г с радиальной текстурой (110) || $n\bar{p}^*$ со сравнительно низкой степенью совершенства. С удлинением выдержки при окислении степень совершенства этой текстуры возрастает.

Для полученных нами экспериментальных данных мы предлагаем следующие объяснения. При нагревании кристалла магнетита в воздухе кислород газовой фазы адсорбируется на поверхности наружных октаэдрических граней; далее атомы кислорода диффундируют в решетку** и вызывают ее перестройку с соблюдением ориентационной связи (1).

Так как параметры наиболее соответствующих друг другу сеток (111)М и (111)Г несколько различаются, то в сочленении М/Г возникают упругие напряжения. Их величина находится в прямой зависимости от степени разноразличий сочленяющихся кристаллографических сеток.

По мере утолщения слоя вновь образующейся фазы в нем происходит накопление упругой энергии и далее происходит ее разрядка посредством локальных пластических деформаций. Последние сопровождаются поворотами отдельных блоков и целых кристаллов, с чем связано нарушение первоначально совершенного ориентационного соответствия решеток магнетита и гематита.

Если степень размерного различия обеих решеток в их сочленении достаточно мала, то изменения в строении слоя новой фазы ограничиваются степенным снижением степени совершенства текстуры ориентационного соответствия. Это и наблюдается при окислении октаэдрической грани кристалла магнетита в области температур 800° и выше. Если же степень размерного различия сочленяющихся сеток достаточно велика, то локальные пластические деформации суммируются в столь сильный наклеп, что в результате в слое новой фазы становится возможной рекристаллизация. Это и наблюдается в наших опытах при 600°.

Наклеп в первоначально возникающем слое гематита имеет ориентированный характер, определяемый макроскопическими условиями (взаимодействие возникающих кристалликов происходит в направлениях, параллельных наружной поверхности, при свободе перемещения по нормали к ней). Этим предопределяется ориентация рекристаллизованного гематита: возникает радиальная текстура, не зависящая от ориентации подкладки. Так для всякой текстуры роста, степень совершенства этой текстуры в дальнейшем ходе процесса повышается.

Чтобы объяснить различие в степени неточности размерного соответствия сочленяющихся сеток (111)Г и (111)М при разных температурах, мы выдвигаем следующее предположение. Так как гематит и магнетит имеют разные коэффициенты термического расширения, то размерное соответствие между ними будет при некоторой определенной температуре наилучшим. Возможно, что эта температура и лежит как раз около 800°. При ней перестройка М → Г сопровождается очень медленным накоплением упругих напряжений, и ориентационное соответствие сохраняется очень долго.

* Такая текстура наблюдалась (12) в оксидных пленках, образующихся на железе при 700°.

** Представление о преобладающей диффузии кислорода в магнетите согласуется с непосредственными экспериментальными данными (13).

При более высоких температурах размерное соответствие ухудшается из-за различной скорости увеличения размеров сочленяющихся сеток той и другой фазы с температурой. Однако в области температур до 1100° ухудшение размерного соответствия недостаточно для создания критического наклепа. В то же время высокая температура здесь способствует диффузионной релаксации напряжений. Поэтому рекристаллизации здесь не происходит. При снижении же температуры до уровня 600° ухудшение размерного соответствия из-за различий термического сжатия оказывается достаточным для создания критического суммарного наклепа в растущем слое гематита; здесь поэтому происходит рекристаллизация.

По-видимому, лучшее размерное соответствие между сетками (111) магнетита и гематита при всех температурах получается в том случае, если последний образуется в своей α''' -модификации. При рекристаллизации гематит имеет возможность принять более равновесную для 600° α -форму.

Институт физики металлов
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
5 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, Окисление металлов, 1945. ² П. Л. Данков, Изв. сект. физ.-хим. анализа, **16**, 82, в. 1 (1943). ³ Gruner, Am. Mineral., **14**, 225 (1929).
- ⁴ K. Endô, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **26**, 562 (1938), цит. по реф. Rev. de Metall., **36**, E98 (1939). ⁵ В. И. Архаров, Ф. П. Бутра, ЖТФ, **10**, 1691 (1940).
- ⁶ В. И. Архаров, ЖТФ, **14**, 146 (1944). ⁷ В. И. Архаров, М. И. Симонова, Сборн., посвящ. 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, 1950, стр. 441.
- ⁸ В. И. Архаров, Е. Б. Бланкова, М. И. Симонова, ЖТФ, **24**, 677 (1954). ⁹ В. И. Архаров, Ф. П. Бутра, ЖТФ, **18**, 24 (1948). ¹⁰ L. Welo, D. Baudisch, Phil. Mag., **50**, 399 (1925).
- ¹¹ Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербух, ЖФХ, **5**, 9, 1292 (1934). ¹² S. Miyake, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **31**, 684, 161 (1937). ¹³ L. Himmel, R. Mehl, C. Birchenall, Trans. AIME, **197**, 827 (1953); J. Met., **5**, № 6, 827 (1953).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и В. Л. ИНДЕНБОМ

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ЗАКАЛЕННЫХ СТЕКЛАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 2 VIII 1956)

Как нами было ранее показано ^(1,2), прочность закаленного листового стекла определяется распределением внутренних напряжений по толщине стекла, которое поддается как достаточно строгому расчету, так и непосредственному измерению на опыте. В отличие от этого простейшего случая, анализа напряжений в закаленных стеклах более сложной формы до сих пор не было предложено каких-либо надежных методов. Более 10 лет назад одним из нас совместно с С. А. Дынником ⁽³⁾ были развиты качественные соображения о характере явлений, протекающих при закалке стекол сложной формы, и выдвинуты принципы так называемой «изотермической закалки» стекла. Применение этого принципа к закалке изделий сравнительно простой формы дало весьма положительные результаты, однако при разработке технологии закалки более сложных изделий оказалось необходимым не только качественное, но и количественное исследование распределения напряжений.

Поляризационно-оптический метод, создающий потенциальную возможность исследования напряжений в стеклянных изделиях без нарушения их целостности, до недавнего времени применялся в стеклотехнике только в простейшем случае, когда в плоскости волнового фронта отлично отсчитывалось лишь одно из главных напряжений. В последнее время нам удалось, однако, установить значительно более широкие практические возможности использования оптического метода для количественного анализа напряжений в стеклоизделиях различной формы непосредственно по результатам оптического просвечивания ⁽⁴⁾. Аналогично плоской фотоупругости, основанной на уравнениях плоской задачи теории упругости, исследование напряжений в телах различной формы базируется на соответствующих уравнениях равновесия внутренних напряжений.

При просвечивании сплошных тел пучок света последовательно проходит через слои с напряжениями разной величины и ориентации, и суммарная интерференционная картина оказывается весьма сложной. Наиболее простые соотношения получаются для изделий с распределением напряжений, обладающим осевой или сферической симметрией. В первом случае на участках, где вращение осей отсутствует и достаточно малы перерезающие силы, оптический эффект оказывается зависящим от осевых напряжений σ_z в толще изделия и радиальных напряжений σ_r на его поверхности (и $r = R$) ⁽⁵⁾:

$$\delta(y) = 2C \int_y^R \sigma_z \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}} - 2C (\sigma_r)_R \sqrt{R^2 - y^2}. \quad (1)$$

где δ — разность хода; C — фотоупругая постоянная стекла; y — расстояние луча от оси изделия. В случае сферической симметрии суммарная разность хода определяется производной радиальных напряжений

$$\delta(y) = Cy^2 \int_y^R \frac{dr}{\sqrt{r^2 - y^2}} \frac{d\sigma_r}{dr} \quad (2)$$

— расстояние луча от центра симметрии, R — радиус изделия).

Формулы (1) и (2) были подтверждены расчетом поляризационно-оптической картины, наблюдаемой в подвергнутых регулярной закалке цилиндрах и шарах. Попытка рассчитать этот эффект предпринималась еще Адамсом и Виллиамсоном в работе (6). Однако авторы, хотя и приняли для распределения напряжений правильные выражения:

$$\sigma_z = \sigma_0 (1 - 2r^2/R^2), \quad \sigma_r = 1/2 \sigma_0 (1 - r^2/R^2), \quad \sigma_\theta = 1/2 \sigma_0 (1 - 3r^2/R^2), \quad (3)$$

для шара

$$\sigma_r = \sigma_0 (1 - r^2/R^2), \quad \sigma_\theta = \sigma_0 (1 - 2r^2/R^2), \quad (4)$$

допустили грубую ошибку при вычислении напряжений в плоскости

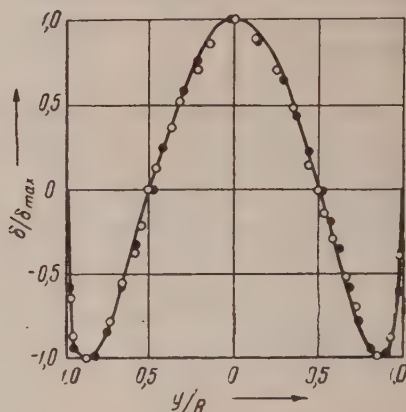


Рис. 1. Поляризационно-оптическая картина, наблюдаемая при сквозном просвечивании закаленного цилиндра. Сплошная линия вычислена по формуле (5)

волнового фронта и получили для $\delta(y)$ функцию, обладающую угловыми точками и т. д.

На самом деле, подставив (3) и (4), соответственно, в (1) и (2), получаем для цилиндра

$$\delta(y) = 2/3 C \sigma_0 (1 - 4y^2/R^2) \sqrt{R^2 - y^2} \quad (5)$$

и для шара

$$\delta(y) = 2C \sigma_0 \frac{y^2}{R^2} \sqrt{R^2 - y^2}. \quad (6)$$

На рис. 1 и 2 эти результаты сопоставляются с экспериментальными данными, полученными при измерении шаров и цилиндров стекла ЗС-5, закаленных в условиях свободной воздушной конвекции. Как видно из рис. 1 и 2, наблюдается хорошее согласие эксперимента и теории. В частности, для цилиндра расстояние между нейтральными полосами равно радиусу, абсолютная величина разности хода в областях сжатия и растяжения одинакова и т. д.

Исследуя напряжения в образцах различных стекол, подвергнутых закалке в масляных ваннах, нам удалось установить, что внутренние напряжения растяжения до 30—32 кг/мм² еще не вызывают разрушения стекла. Существенно заметить, что указанное значение примерно в 4 раза превышает предел прочности стекла при растяжении и в 2,5 раза — максимально достигнутую в настоящее время величину внутренних напряжений растяжения в закаленном плоском стекле. Простой расчет показывает, что энергия внутренних напряжений в отмеченных случаях достаточна для образования 0,6 м² новой поверхности на каждый куб. сантиметр стекла, что соответствует раздроблению стекла на частицы размером порядка 10 м. Это объясняет эффект диспергирования сте-

до порошкообразного состояния, наблюдаемый в известном случае бива батавских слезок.

Другое важное следствие формулы (1) уже было получено в работе (5): оказывается, что величина напряжений на поверхности стекла может быть

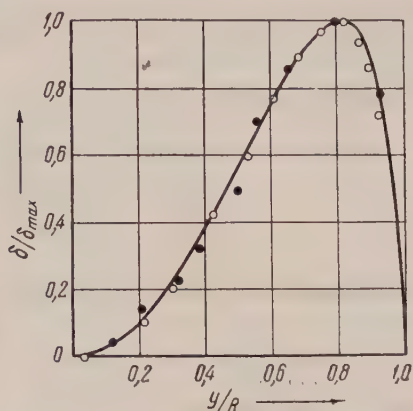
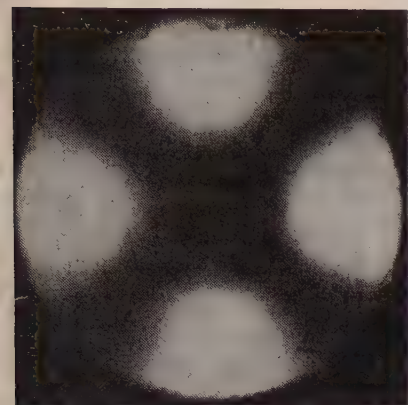


Рис. 2. Поляризационно-оптическая картина, наблюдаемая при сквозном просвечивании закаленного шара. Сплошная линия вычислена по формуле (6)

сделана по среднему двупреломлению $\bar{\Delta}$, наблюдаемому вдоль луча максимальной разности хода. Этот простой прием позволяет непосред-

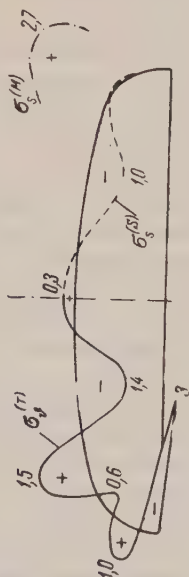
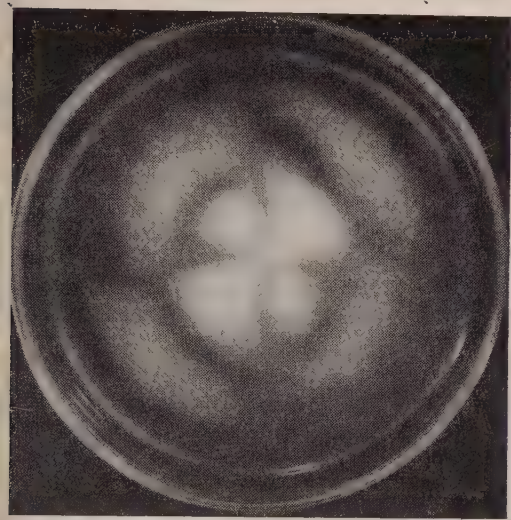


Рис. 3. Распределение цепных и изгибных напряжений (в кГ/мм^2) в закаленном коробовом днище по данным оптического исследования. Напряжения, связанные с взаимодействием слоев стекла, параллельных поверхности изделия, дают дополнительно: в средних слоях — растяжение 1 кГ/мм^2 , на поверхности стекла — сжатие 2 кГ/мм^2 . На фотографии — вид днища в плоском скрещенном поляризаторе с чувствительной пластинкой

можно оценить величину напряжений, упрочняющих или ослабляющих поверхность стекла на любом выпуклом участке изделия.

Интересные возможности открывает поляризационно-оптический метод исследования распределения напряжений в закаленных сосудах и оболочках. В случае осевой симметрии могут быть использованы результаты работы (7), где уравнения равновесия тонких упругих оболочек были преобра-

зованы таким образом, чтобы все усилия и моменты были выражены через разность окружных T и меридиональных S сил. Это приводит к соотношениям:

$$r \frac{d}{ds} \left(\frac{S}{\cos \varphi} \right) = -r \frac{d}{ds} \left(\frac{N}{\sin \varphi} \right) = T - S, \quad (7)$$

которые можно рассматривать, как обобщение известных уравнений Ляме—Максвелла, справедливых для плоского напряженного состояния. Здесь

r — радиус параллельного круга; s — расстояние вдоль меридиана; φ — широта (угол между осью оболочки и нормалью к ее поверхности); N — перерезывающая сила. Меридиональные M и кольцевые K моменты могут быть в ряде важных случаев оценены по распределению перерезывающих сил. В частности, для цилиндрической оболочки, а также для полюсных и экваториальных участков оболочки вращения выполняется соотношение

$$\frac{dM}{ds} = N. \quad (8)$$

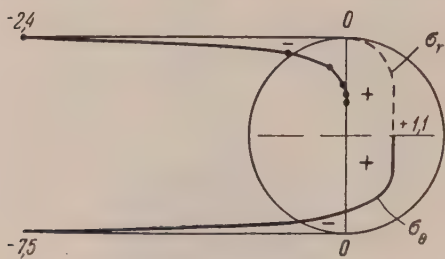


Рис. 4. Распределение двупреломления ($\mu/\text{см}$) верхняя кривая и цепных напряжений ($\text{кГ}/\text{мм}^2$) в закаленном диске. Напряжения, связанные с взаимодействием слоев стекла, параллельных поверхности изделия, дают дополнительно: в средних слоях — растяжение $0,5 \text{ кГ}/\text{мм}^2$, на поверхности — сжатие $1 \text{ кГ}/\text{мм}^2$

На рис. 3 приведены результаты применения метода к анализу напряжений в закаленном изделии сложной формы, являющемся типичным коробовым днищем (сферическое днище с отбортовкой и плавным переходом по тороиду). Величина цепных окружных $\sigma_{\theta}^{(T)} = T/a$, цепных меридиональных $\sigma_s^{(s)} = S/a$ и изгибных меридиональных $\sigma_s^{(M)} = 6M/a^2$ напряжений (a — толщина стекла) указана в $\text{кГ}/\text{мм}^2$. Интересно заметить, что разрушение изделий при царапании происходило только в том случае, когда царапины наносились на участках, на которых теория предсказывала выход на поверхность стекла напряжений растяжения.

Предельным переходом из (8) при $N = \varphi = 0$ и $r = s$ получаем случай плоского закаленного диска. На рис. 4 представлены результаты оптического исследования распределения напряжений в диске диаметром 120 мм. Учитывая значение фотоупругой постоянной $C = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{кГ}$, отмечаем, что одновременно с упрочнением краев диска, где напряжения сжатия достигают $\sigma_{\theta}^{(T)} = -7,5 \text{ кГ}/\text{мм}^2$, наблюдается ослабление центрального участка вследствие двустороннего растяжения, равного примерно $1,1 \text{ кГ}/\text{мм}^2$.

Необходимо подчеркнуть, что в случаях рис. 3 и 4 цепные и изгибные напряжения намного превосходят напряжения, связанные с взаимодействием слоев стекла, параллельных поверхности изделия, т. е. те напряжения, на которые до сих пор только и обращалось внимание. По-видимому, именно отсутствие данных по величине и распределению напряжений, связанных с взаимодействием смежных участков закаленных стеклоизделий, и явилось причиной неудач многих попыток существенно расширить ассортимент закаленных стекол, применяемых в различных отраслях техники.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
4 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Китайгородский, В. Л. Инденбом, ДАН, 108, 843 (1956).
- ² В. Л. Инденбом, ЖТФ, 24, 925 (1954).
- ³ И. И. Китайгородский, С. А. Дынник, ДАН, 50, 181 (1945).
- ⁴ В. Л. Инденбом, Поляризационно-оптическое исследование внутренних напряжений в стеклоизделиях, Диссертация, Моск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, 1955.
- ⁵ В. Л. Инденбом, ЖТФ, 26, 370 (1956).
- ⁶ J. H. Adams, E. D. Williamson, J. Frankl. Inst., 190, 597, 835 (1920).
- ⁷ В. Л. Инденбом, ЖТФ, 25, 256 (1955).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Д. КУЧИН

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 28 XII 1956)

С помощью электронного осциллографа мы измеряли электрическую прочность монокристаллов NaCl, KBr, KCl и KJ в интервале температур от -130° до $+150^{\circ}$ С на постоянном напряжении и импульсах длительностью $(10^{-4} \div 10^{-8})$ сек. Бралась образцы с полусферической выточкой диаметром 8 мм. Толщина образцов в самом тонком месте, где происходил пробой равнялась 150μ . Выточка и противоположная ей сторона образца покрывались оловом, распыленным в вакууме. На каждую точку бралось 30—34 образцов. Пробой производился на фронте одиночного импульса.

Чтобы избежать возникновения механических напряжений, скорость охлаждения и нагревания образцов рассчитывалась и для NaCl оказалась равной $5,2^{\circ}/\text{мин}$ ⁽¹⁾. В действительности скорость изменения температуры не превышала $2^{\circ}/\text{мин}$.

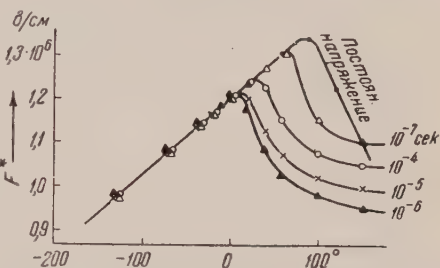


Рис. 1. Зависимость электрической прочности NaCl от температуры

На рис. 1 представлены результаты измерений электрической прочности NaCl при различных температурах на постоянном напряжении и импульсах длительностью $(10^{-4} \div 10^{-7})$ сек. (зависимость приведена по средним арифметическим значениям). Аналогичные результаты получены и для KCl, KBr, KJ. Приведенная зависимость электрической прочности ионных кристаллов от температуры и наличие максимума для этой зависимости удовлетворительно объясняются теорией электрического пробоя ионных кристаллов Фрелиха ⁽²⁾.

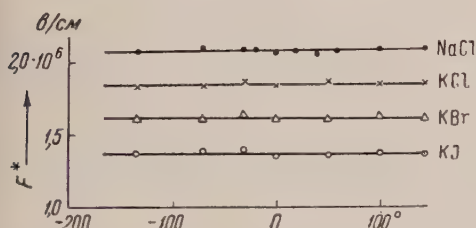


Рис. 2. Зависимость электрической прочности NaCl, KCl, KBr и KJ от температуры на импульсах длительностью $(1,1 \div 3,1) \cdot 10^{-8}$ сек.

При длительности приложения напряжения $(1,1 \div 3,1) \cdot 10^{-8}$ сек. электрическая прочность указанных ионных кристаллов не зависит от температуры (рис. 2) и почти в 2 раза больше, чем на импульсах длительностью 10^{-6} сек.

Независимость электрической прочности от температуры при ультракоротких длительностях приложения напряжения ни количественно, ни качественно не согласуется ни с одной из существующих теорий пробоя твердых диэлектриков. Можно предположить, что в этом случае происходит меха-

ническое разрушение диэлектрика под действием сильного электрического поля, на что указывалось ранее ^(3,4).

При перенапряжениях на образце, в 2 ÷ 3 раза больших его электрической прочности, механические усилия, возникающие в образце под действием электрического поля, будут пропорциональны квадрату напряженности поля и могут значительно превзойти механическую прочность диэлектрика.

На рис. 3 даны вольт-секундные характеристики для NaCl при разных температурах. Электрическая прочность при длительности воздействия напряжения 10^{-6} сек. меньше, чем электрическая прочность при постоянном напряжении, что объясняется действием объемного заряда, образующегося

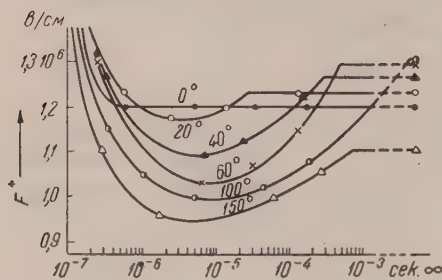


Рис. 3. Вольт-секундные характеристики NaCl при различных температурах

при напряжениях длительностью больше 10^{-6} сек. Тот факт, что указанное явление наблюдается только при температурах выше 0° , показывает, что объемный заряд в ионных кристаллах имеет ионное происхождение ⁽⁵⁾ и повышает электрическую прочность. Для KCl, KBr и KJ вольт-секундные характеристики аналогичны.

Приведенные зависимости позволяют определить среднюю продолжительность и среднюю скорость распространения разряда ⁽⁶⁾ и их изменение с изменением температуры для рассматриваемых ионных кристаллов.

Продолжительность разряда определялась из осциллограмм как время, в течение которого напряженность внешнего электрического поля на образце изменяется от F_0^* до F_t^* , где F_0^* — электрическая прочность данного кристалла при такой длительности воздействия напряжения, при которой еще не наблюдается запаздывания разряда (в нашем случае F_0^* определялось как электрическая прочность при длительности воздействия напряжения порядка $10^{-6} \div 10^{-7}$ сек.), а F_t^* — электрическая прочность того же кристалла при длительности воздействия напряжения $(1,1 \div 3,1) \cdot 10^{-8}$ сек. При этом предполагалось, что формирование разряда начинается тогда, когда напряженность поля в диэлектрике достигает пробивной величины при длительности воздействия напряжения порядка $10^{-6} \div 10^{-7}$ сек.

На рис. 4 приведено изменение скорости распространения разряда в зависимости от температуры для кристаллов NaCl, KCl, KBr и KJ. Если учесть приближенность расчетов Фрелиха, то согласие полученных данных для t_p и v с выводами из теории Фрелиха можно считать удовлетворительным.

Увеличение скорости развития разряда с ростом температуры можно, по-видимому, объяснить увеличением длины свободного пробега электронов, так как с повышением температуры постоянная кристаллической решетки растет. При температурах выше критической тепловые колебания ионов резко возрастают, что приводит к снижению скорости развития разряда.

При различных длительностях приложения напряжения и при различных температурах электрическая прочность и время развития разряда тем

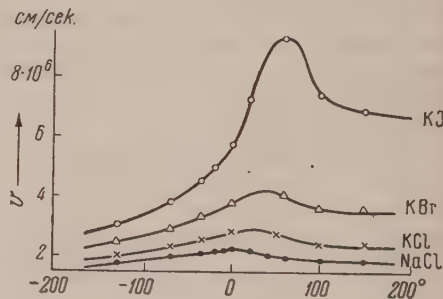


Рис. 4. Зависимость скорости распространения разряда в кристаллах NaCl, KCl, KBr и KJ от температуры

выше, чем больше энергия кристаллической решетки (⁷). Наоборот, скорость развития разряда растет с уменьшением энергии решетки.

Автор благодарит проф. А. А. Воробьева за помощь при выполнении работы и обсуждение полученных результатов.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
22 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Д. Кучин, Изв. Томск. политехн. инст., **93** (1956). ² Н. Fröhlich, V. B. Raghunare, Proc. Phys. Soc., **B69**, 433, 21 (1956). ³ Е. К. Завадовская, Диссертация, Томск, 1955. ⁴ R. Соорег, А. А. Wallace, Proc. Phys. Soc., **B66**, 1113 (1953). ⁵ Г. А. Воробьев, В. Д. Кучин, Изв. Томск. политехн. инст., **93** (1956). ⁶ Г. А. Воробьев, ЖЭТФ, **30**, 2, 256 (1956). ⁷ А. А. Воробьев, ЖТФ, **10**, 183 (1940).

В. В. СОЛОДОВНИКОВ и А. М. БАТКОВ
ОБ ОПТИМАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ОДНОГО КЛАССА
САМОНАСТРАИВАЮЩИХСЯ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ
С ПЕРЕМЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 3 VII 1956)

Предположим, что динамическая система находится под влиянием помехи $n(t)$ и что в некоторый момент времени на ее вход подается полезный сигнал $g(t)$. Полезный сигнал мы будем считать некоторой заданной функцией времени. Относительно помехи $n(t)$ мы предположим, что она является случайной функцией с равным нулю средним значением и с известной корреляционной функцией $R(t, \theta)$.

Задача работы состоит в том, чтобы дать метод определения импульсной переходной функции системы $k(t, \tau)$, обеспечивающей минимум суммы квадратов динамической $\varepsilon_d(t)$ или неслучайной и среднеквадратической $\varepsilon_{ск}(t)$ ошибок, т. е. минимум выражения

$$E^2(t) = \varepsilon_d^2(t) + \varepsilon_{ск}^2(t) \lambda^2(t), \quad (1)$$

в любой момент времени t и одновременно удовлетворяющей условию физической осуществимости (см., например (1)),

$$k(t, \tau) = 0, \quad t < \tau, \quad (2)$$

где τ — момент приложения воздействия $g(t)$; $\lambda(t)$ — функция веса, позволяющая, например, получать заданную динамическую ошибку в определенный момент времени.

Предположим, что корреляционная функция $R(t, \theta)$ имеет $2q$ непрерывных производных, а функция $g(t)$, так же как и $n(t)$, дифференцируема q раз. Тогда связь между входом

$$y(t) = g(t) + n(t) \quad (3)$$

и выходом $x(t)$ может быть представлена в виде (2)

$$x(t) = \sum_{i=0}^q \int_{-\infty}^t y^{(i)}(\tau) d\tau w_i(t, \tau), \quad (4)$$

где $w_i(t, \tau)$ — функции с ограниченным изменением, непрерывные внутри интервала $(-\infty, t)$ и, возможно, имеющие скачки первого рода при $t = \tau$, так что интегралы Стильтьеса в (4) существуют.

При указанных в тексте допущениях вместо (4) можно написать

$$x(t) = \sum_{i=0}^q \int_{-\infty}^t y^{(i)}(\tau) \frac{\partial w_i(t, \tau)}{\partial \tau} d\tau + \left[\sum_{i=0}^q w_i^0(t, \sigma) y^{(i)}(\sigma) \right]_{\sigma=t}, \quad (5)$$

где w_i^0 — величины скачков функций $w_i(t, \tau)$ при $t = \tau$.

Интегрируя в (5) по частям и произведя некоторые преобразования, получим

$$x(t) = \int_{-\infty}^t y(\tau) k(t, \tau) d\tau + \left[\sum_{i=0}^q y^{(i)}(\sigma) k_i^0(t, \sigma) \right]_{\sigma=t}, \quad (6)$$

где

$$k(t, \tau) = \sum_{i=0}^q (-1)^i \frac{\partial^{i+1} w_i(t, \tau)}{\partial \tau^{i+1}}, \quad k_i^0(t, \sigma) = w_i^0(t, \sigma) + \sum_{r=i+1}^q (-1)^{r-i} \frac{\partial^{r-i} w_{r-i}(t, \sigma)}{\partial \sigma^{r-i}}. \quad (7)$$

Согласно (6), выражение для динамической ошибки

$$\varepsilon_d(t) = g(t) - \int_{-\infty}^t g(\tau) k(t, \tau) d\tau - \left[\sum_{i=0}^q g^{(i)}(\sigma) k_i^0(t, \sigma) \right]_{\sigma=t} \quad (8)$$

и выражение для случайной ошибки

$$\varepsilon_{сл}(t) = \int_{-\infty}^t n(\tau) k(t, \tau) d\tau + \left[\sum_{i=0}^q n^{(i)}(\sigma) k_i^0(t, \sigma) \right]_{\sigma=t}. \quad (9)$$

На основе (8) и (9) найдем $k(t, \tau)$ так, чтобы величина E^2 , определяемая (1), имела минимум в каждый момент времени. Пользуясь обычными приемами вариационного исчисления, найдем, что необходимое и достаточное условие для этого заключается в том, чтобы функция $k(t, \tau)$ удовлетворяла интегральному уравнению

$$\int_{-\infty}^t [\lambda^2(t) R(\tau, \theta) + g(\tau) g(\theta)] k(t, \theta) d\theta + \sum_{i=0}^q \left\{ \left[\lambda^2(t) \frac{\partial^i R(\tau, \sigma)}{\partial \sigma^i} + g(\tau) g^{(i)}(\sigma) \right] k_i^0(t, \sigma) \right\}_{\sigma=t} = g(t) g(\tau) \text{ при } t > \tau. \quad (10)$$

Рассмотрим метод решения интегрального уравнения (10) для случая стационарных* случайных помех $n(t)$, имеющих дробно-рациональную спектральную плотность $S_n(\omega)$ вида

$$S_n(\omega) = |\Psi_n(j\omega)|^2 = N^2 \frac{b_0 \omega^{2m} + b_1 \omega^{2m-2} + \dots + b_m}{a_0 \omega^{2n} + a_1 \omega^{2n-2} + \dots + a_n}, \quad (11)$$

где функция $\Psi_n(s)$ не содержит полюсов и нулей в правой полуплоскости s .

Если ввести линейные самосопряженные дифференциальные операторы

$$M_\tau(p) = \sum_{i=0}^m (-1)^{m-i} b_i p^{2(m-i)}, \quad L_\tau(p) = \sum_{i=0}^n (-1)^{n-i} a_i p^{2(n-i)}, \quad (12)$$

$p \equiv d/d\tau$, то легко видеть, что корреляционная функция $R(\tau, \theta)$, соответствующая $S_n(\omega)$, определяется уравнением

$$R(\tau, \theta) = N^2 M_\tau(p) G(\tau, \theta), \quad (13)$$

где $G(\tau, \theta)$ — функция Грина самосопряженной дифференциальной системы

$$L_\tau(z) = 0, \quad \lim_{\tau \rightarrow -\infty} z^{(k)}(\tau) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} z^{(k)}(\tau) = 0, \quad k = 0, 1, \dots, (n-1).$$

Учитывая (13), уравнение (10) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \lambda^2(t) N^2 M_\tau(p) \left[\int_{-\infty}^t G(\tau, \theta) k(t, \theta) d\theta + \left\{ \sum_{i=0}^q \frac{\partial^i G(\tau, \sigma)}{\partial \sigma^i} k_i^0(t, \sigma) \right\}_{\sigma=t} \right] = \\ = g(\tau) \left[g(t) - \sum_{i=0}^q \{g^{(i)}(\sigma) k_i^0(t, \sigma)\}_{\sigma=t} \right], \quad t > \tau. \end{aligned} \quad (14)$$

* Метод решения может быть применен и в случае определенного класса нестационарных помех, рассмотренного в (2).

Обозначая для сокращения записи отношение выражений в квадратных скобках в правой и левой частях равенства (14) через $D(\tau)$, получим в явном виде линейное неоднородное дифференциальное уравнение порядка $2m$ с постоянными коэффициентами

$$M_{\tau}(p) [D(\tau)] = g(\tau). \quad (15)$$

Его общее решение

$$D(\tau) = \sum_{\mu=0}^{2m-1} c_{\mu} e^{\lambda_{\mu}\tau} + M_{\tau}^{-1} [g(\tau)], \quad (16)$$

где λ_{μ} — корни характеристического уравнения

$$M(\lambda_{\mu}) = 0 \quad (17)$$

и через $M_{\tau}^{-1} [g(\tau)]$ обозначено частное решение уравнения (15).

Наложим на общее решение (16) условие

$$\lim_{\tau \rightarrow -\infty} D^{(\mu)}(\tau) = 0, \quad \mu = 0, 1, 2, \dots, m-1. \quad (18)$$

На основании (14) и (16), учитывая, что $G(\tau, \theta)$ есть функция Грина, получим

$$k(t, \tau) = \frac{1}{\lambda^2(t) N^2} \left\{ g(t) - \sum_{i=0}^q [g^{(i)}(\sigma) k_i^0(t, \sigma)]_{\sigma=t} \right\} L_{\tau} [D(\tau)] - \\ - \frac{1}{\lambda^2(t) N^2} \int_{-\infty}^t L_{\tau} [D(\tau)] g(\theta) k(t, \theta) d\theta, \quad t > \tau. \quad (19)$$

Это неоднородное интегральное уравнение Фредгольма второго рода с вырожденным ядром. Его решение имеет вид

$$k(t, \tau) = \frac{L_{\tau} [D(\tau)] A(t)}{\lambda^2(t) N^2 + \int_{-\infty}^t L_{\theta} [D(\theta)] g(\theta) d\theta}, \quad t > \tau, \quad (20)$$

где

$$A(t) = g(t) - \sum_{i=0}^q [g^{(i)}(\sigma) k_i^0(t, \sigma)]_{\sigma=t}; \quad (21)$$

$m + q + 1$ произвольных постоянных, содержащихся в решении, можно получить, подставив (20) в (10).

Рассмотрим некоторые частные случаи полученного решения.

Если $g(t)$ приложено к системе в момент времени $t = 0$, то для определения $k(t, \tau)$ можно пользоваться той же формулой (20), заменив лишь в интеграле нижний предел интегрирования, равный $-\infty$, на 0.

В случае помех белого шума, имеющих корреляционную функцию $N^2 \delta(\tau - \theta)$, выражение (20) принимает вид

$$k(t, \tau) = \frac{g(t) g(\tau)}{N^2 \lambda^2(t) + \int_0^t g^2(\theta) d\theta}, \quad t \geq \tau \geq 0, \quad (22)$$

из которого ясно, что в этом случае функция $k(t, \tau)$ имеет только скачки и не имеет разрывов второго рода при $t = \tau$.

Пример 1. Пусть полезный сигнал представляет собой единичную ступенчатую функцию $I(t)$, а помехи $n(t)$ имеют характер белого шума.

Тогда из (22) при $\lambda^2 = 1$ получим решение, не зависящее от τ , вида

$$k(t) = \frac{1}{N^2 + t}, \quad t \geq 0, \quad (23)$$

реакция системы

$$x(t) = \frac{1}{N^2 + t}. \quad (24)$$

Пример 2. Пусть $g(t) = at$, а помехи $n(t)$, как и ранее, являются белым шумом. В этом случае при $\lambda^2 = 1$ из (22) получим

$$k(t, \tau) = \frac{a^2 t \tau}{N^2 + a^2 t^3 / 3}, \quad t \geq \tau \geq 0, \quad (25)$$

ошибка

$$E^2 = \frac{N^2}{t/3 + N^2/a^2 t^2}. \quad (26)$$

Заметим, что при аналогичных условиях оптимальная система с постоянными параметрами согласно (3) при $\varepsilon_d(t) = 0$ имеет среднеквадратическую ошибку

$$\varepsilon_{\text{ск}}'^2 = \frac{4N^2}{T}. \quad (27)$$

Из сравнения (26) и (27) очевидно, что: а) $E^2 < \varepsilon_{\text{ск}}'^2$ при всех $t \geq T$; б) $E^2 \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, тогда как $\varepsilon_{\text{ск}}'^2 = \text{const}$.

Сделаем несколько заключительных замечаний.

1. Принятая постановка задачи приводит к системам с «бесконечной памятью» с переменными параметрами даже в случае стационарных случайных помех. Этот класс систем позволяет добиться асимптотического уменьшения ошибки $E^2(t)$ со временем.

2. Принятый критерий динамической точности (1) характеризует поведение системы не только в установившемся, но и в переходном процессе, вызываемом воздействием $g(t)$, позволяя получить заданное соотношение между динамической и случайной ошибкой в различные моменты времени.

3. Полученная оптимальная импульсная переходная функция явно зависит от мгновенных значений полезного сигнала и корреляционной функции помехи. Это указывает на то, что рассмотренный в работе класс динамических систем, характеризуемый минимумом суммарной ошибки E^2 в каждый момент времени, должен обладать свойством самонастраиваться, т. е. изменять свои динамические свойства в зависимости от указанных характеристик входного сигнала.

Один из возможных способов реализации такого рода самонастраивающихся систем может быть основан на применении вычислительной машины, приближенно определяющей мгновенные значения полезного сигнала и корреляционную функцию помехи.

Институт автоматики и телемеханики
Академии наук СССР

Поступило
2 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Солодовников, Введение в статистическую динамику систем автоматического управления, М., 1952. ² C. Dolph, M. Woodbury, Trans. Am. Math. Soc., 72, 3 (1952). ³ L. Zadeh, J. Ragazzini, J. Appl. Phys., 21, 645 (1950).

А. Д. ХАРКЕВИЧ

МЕТОД ПРИБЛИЖЕННОЙ ОЦЕНКИ ПРОПУСКНОЙ СПОСОБНОСТИ ДВУХЗВЕННОЙ КОММУТАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 10 III 1956)

1. Теория массового обслуживания ⁽¹⁾ позволяет аналитически решать задачи, возникающие в телефонии. Среди телефонных задач, требующих применения методов теории вероятностей, существенными для инженерной практики являются задачи расчета пропускной способности пучка соединительных устройств. Наиболее полно (теоретически и экспериментально) изучен полностью доступный пучок соединительных устройств ⁽¹⁾. Оценка пропускной способности соединительных устройств при ступенчатом включении базируется в основном на экспериментальных данных ⁽²⁻⁴⁾. В значительно меньшей степени исследованы пучки, образуемые двухзвенными и многозвенными коммутационными системами. В работах ⁽⁵⁻⁷⁾ даны приближенные методы оценки потерь (вероятности отказа) в двухзвенных и многозвенных коммутационных системах.

В настоящей заметке излагается метод приближенной оценки пропускной способности пучка соединительных устройств, включенного в выходы двухзвенной коммутационной системы.

2. Рассматривается двухзвенная коммутационная система (рис. 1), имеющая kn входов и ml выходов, состоящая из двух каскадов A и B . Каждый из k коммутаторов первого каскада содержит n входов и m выходов, а каждый из t коммутаторов второго каскада имеет k входов и l выходов.

Коммутаторы первого и второго каскадов соединены между собой обычным способом смешивающего включения. Ко всем ml выходам рассматриваемой коммутационной системы подключены соединительные устройства, образующие пучок из ml соединительных устройств. Все kn входов коммутационной системы считаются соединенными с источниками телефонной нагрузки.

В рассматриваемой коммутационной системе с переменной доступностью каждому входу системы доступен любой выход системы, пока в системе нет занятых соединительных путей (для первого вызова). При наличии одного занятого соединительного пути для тех входов коммутационной системы, которые могут использовать этот соединительный путь, доступность выходов уменьшается на 1 и составит $a_1 = (m - 1)l$. При i занятых соединительных путях, идущих от определенного коммутатора первого каскада, доступность будет равна $a_i = (m - i)l$.

3. Предлагаемый метод расчета пропускной способности пучка соединительных устройств, включенного в выходы рассматриваемой коммутационной системы, заключается в отыскании эквивалентного по пропускной способности ступенчатого пучка и сведении таким образом расчета при наличии переменной доступности к расчету с постоянной доступностью соединительных устройств пучка.

Пусть Y — телефонная нагрузка, создаваемая kn источниками, подключаемыми ко входам коммутационной системы; v — число* соединительных устройств. Тогда пропускная способность пучка соединительных устройств, включенного в рассматриваемую коммутационную систему, будет эквивалентна пропускной способности ступенчатого пучка при доступности a_3 , если для заданного Y и $v = ml$ потери будут одинаковыми.

4. Обозначим через p_i потери при доступности a_i ; через w_i вероятность занятия i шнуров (вероятность доступности a_i). Условие эквивалентности по пропускной способности рассматриваемой системы и ступенчатого пучка выразится тогда следующим образом:

$$\sum_{i=0}^m p_i w_i = p_3, \quad (1)$$

где $p_3 = P_{Y,v}(a_3) = f(a_3)$ — потери в пучке ступенчатого включения доступностью a_3 при нагрузке Y и общем числе соединительных устройств v . Существо рассматриваемого процесса определяет эту функцию $p = f(a)$, как непрерывную, монотонную и убывающую.

5. Если функция $p = f(a)$ может быть аппроксимирована линейно, то

$$a_3 = \sum_{i=0}^m a_i w_i = Ma, \quad (2)$$

т. е. эквивалентная доступность совпадает с математическим ожиданием доступности.

6. Для непрерывной и монотонной функции $p = f(a)$ в границах предположений, сделанных в (8), стр. 92:

$$a_3 \approx \sum_{i=0}^m a_i w_i = Ma. \quad (3)$$

7. Соотношения (2) и (3) справедливы также для двухзвенных коммутационных систем, у которых начальная доступность a_0 меньше числа выходов коммутационной системы (рис. 2).

Поступило
10 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Я. Хинчин, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **49** (1955).
² G. S. Berkeley, Traffic and Trunking Principles in Automatic Telephony, London, 1949.
³ Е. В. Мархай, Основы технико-экономического проектирования городских телефонных сетей, М., 1953.
⁴ И. М. Жданов, Б. С. Лившиц, В. Е. Родянский, Автоматические телефонные станции, ч. II, М., 1945.
⁵ С. Ясобеаус, Ericsson Rev., **24**, № 3, 86 (1947).
⁶ К. Лундквист, Ericsson Rev., **25**, № 1, 11 (1948).
⁷ С. Ясобеаус, Ericsson Techn., № 48 (1950).
⁸ И. В. Дунин-Барковский, Н. В. Смирнов, Теория вероятностей и математическая статистика в технике (общая часть), М., 1955.

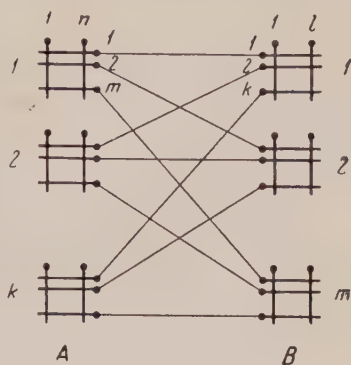


Рис. 1

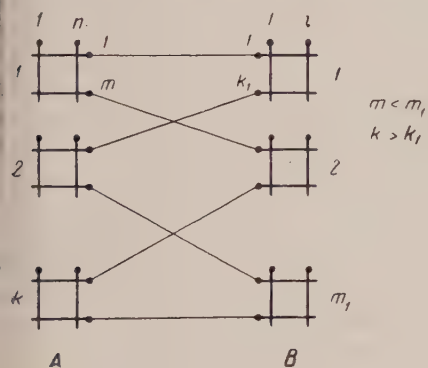


Рис. 2

Н. А. АДРОВА, М. М. КОТОН, Ю. Н. ПАНОВ и Ф. С. ФЛОРИНСКИЙ
**О СВЯЗИ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ КАРБО- И
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ
СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 XII 1956)

В настоящее время кроме известных неорганических «фосфоров» получили известность и широко применяются органические «фосфоры» в виде кристаллических, жидкостных и пластмассовых сцинтилляторов.

Среди органических соединений флуоресцирует большинство ароматических углеводородов и значительное число гетероциклических соединений, молекулы которых содержат кольцевые структуры и сопряженные двойные связи.

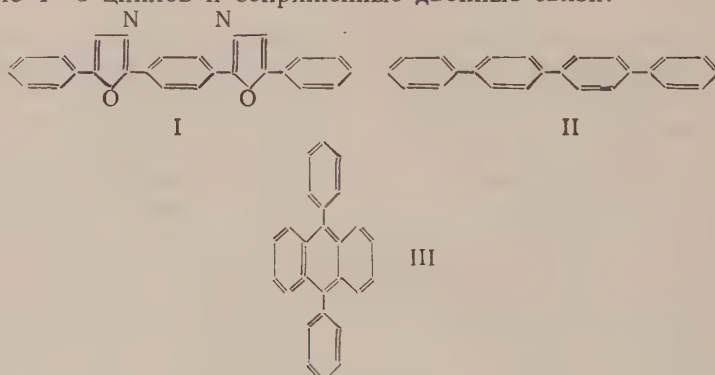
Представляет несомненный интерес изучение связи между химическим строением органических соединений и их сцинтилляционной активностью с целью нахождения закономерностей, позволяющих создавать органические сцинтилляторы с наилучшими люминесцентными свойствами. Такие исследования широко ведутся при изучении свойств кристаллических ⁽¹⁾ и жидкостных ⁽²⁾ сцинтилляторов и в значительно меньшей степени при изучении пластмассовых сцинтилляторов ⁽³⁾ — несмотря на то, что к ним проявляется большой интерес, так как они призваны в значительной степени заменить кристаллические и жидкостные сцинтилляторы по ряду их свойств.

Нами проведено исследование сцинтилляционной активности замещенных антраценов, полифенилов, арильных производных диенов и ряда гетероциклических соединений (всего 60 соединений) путем введения их в полистирольную пластмассу. Указанные вещества вводились в мономер стирола в количествах, отвечающих их максимальным эффективным (1—2 вес.%) и в присутствии 0,2% перекиси бензоила полимеризовались при постепенном повышении температуры от 80 до 120° в течение 4—5 суток до получения прозрачных твердых блоков, которым придавалась форма цилиндров. Эти цилиндры подвергались исследованию на сцинтилляционную эффективность при помощи установки, позволяющей определять относительную величину амплитуды напряжения на выходе фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-19). За 100% принималась амплитуда эталонного образца (2% терфенила в полистироле) при уровне счета 1000 имп/мин. Если поддерживать постоянный уровень счета для всех исследуемых образцов с помощью изменения напряжения запирающего на входе дискриминатора, то для каждого из них мы будем иметь свое напряжение запирающего. При сравнении этих величин со значением напряжения запирающего эталонного образца можно получить сравнительные данные для оценки образцов. Величина амплитуды напряжения эталонного образца составляет 50% от амплитуды кристалла стильбена. В результате проведенного исследования получены некоторые данные, указывающие на существование зависимости между химическим строением органических соединений и их сцинтилляционной эффективностью. Как видно из данных табл. 1, наивысшей активностью в пластмассах обладают 1,4-ди-(2-(5-фенилоксазолил)-бензол) (I) (РОРОР), кватерфе-

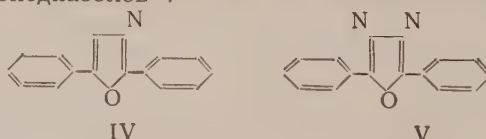
Таблица 1

Органическое соединение	Концентрация в полистироле (вес. %)	Относительная величина импульсов (%)	Органическое соединение	Концентрация в полистироле (вес. %)	Относительная величина импульсов (%)
1,4-Ди-(2-(5-фенилоксазолил)-бензол) (РОРОР)	0,5	105	Дибензопиррол	2,0	(2)
Кватерфенил	0,5	95	Дитолилметан	2,0	10
9,10-Дифенилантрацен	0,5	80—85	Диксилметан	2,0	9
2,5-Дифенилоксазол (РРО)	1,0	105—115	Динафтилметан	2,0	31
2-(α -нафтил)-5-фенилоксазол (α -НРО)	1,0	105	9,10-Ди-(<i>n</i> -метокси-фенил)-антрацен	2,0	96
2-(ω -стирил)-5-фенилоксазол	1,0	67	9,10-Ди-(<i>m</i> -толил)-антрацен	2,0	77
2,5-Дифенилоксадiazол	1,0	75	9,10-Ди-(<i>n</i> -толил)-антрацен	2,0	72
1,1,4,4-Тетрафенилбутadiен	1,0	75—85	9,10-Ди-(<i>n</i> -бромфенил)-антрацен	2,0	72
1,1,4,4-Тетратолилбутadiен	1,0	70—75	9,10-Ди-ацетаминoантрацен	2,0	38
<i>p</i> -Терфенил	2,0	100	9- <i>n</i> -Бутилантрацен	2,0	52
Антрацен	2,0	30	9- <i>n</i> -Пропилантрацен	2,0	46
Фенантрен	2,0	15	9-Этилантрацен	2,0	44
Апенафтен	2,0	10	9-Метилантрацен	2,0	30
Дибензофуран	2,0	15	2-Метилантрацен	2,0	35
Дибензотиофен	2,0	5			

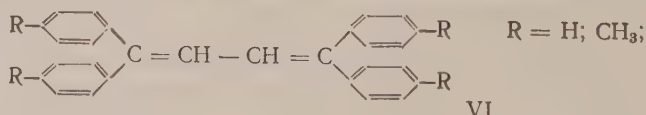
нил (II), а также 9,10-дифенилантрацен (III), т. е. углеводороды, содержащие в молекуле 4—5 циклов и сопряженные двойные связи.



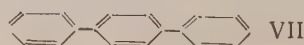
В ряду оксазолов и оксидiazолов, обладающих высокими значениями сцинтилляционной активности, последняя в значительной степени зависит от природы заместителей в положении 2,5. При одинаковых заместителях (фенил) производные оксазолов IV имеют большую сцинтилляционную активность, чем производные оксидiazолов V.



Эти данные хорошо согласуются с данными Хейса и др. (4), полученными при изучении жидкостных сцинтилляторов. Высокой сцинтилляционной активностью обладают также 1,1,4,4-тетраарилбутadiены (VI)



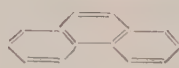
и *p*-терфенил (VII)



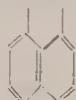
Для группы углеводородов с тремя конденсированными ядрами, отличающихся друг от друга структурой колец, числом сопряжений и наличием различных гетероциклов (O, S, NH), также существует зависимость между химическим строением и сцинтилляционной активностью. Антрацен (VIII) эффективнее фенантрена (IX) и аценафтена (X), а в ряду дибензопроизводных фурана (XI), тиафена (XII) и пиррола (XIII) наиболее высокой сцинтилляционной эффективностью обладает кислородсодержащий гетероцикл XI.



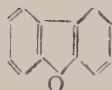
VIII



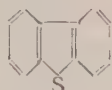
IX



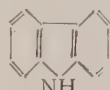
X



XI



XII



XIII

ти результаты, полученные при изучении пластмасс, находятся в соответствии с данными Сенгстера ⁽¹⁾, полученными при изучении сцинтилляционной эффективности этих же веществ в кристаллическом состоянии. Малой эффективностью обладают различные диарилметаны (XIV), в молекуле которых нарушено сопряжение между бензольными кольцами:



XIV

олько при увеличении в такой молекуле числа циклов до четырех, как это имеет место у динафтилметана, сцинтилляционная эффективность с 9% повышается до 31%. Дифенилметан обладает малой эффективностью также в кристаллическом состоянии ⁽²⁾.

Необходимо отметить, что при введении заместителей в бензольное кольцо углеводорода их химическая природа, а также их изомерия оказывает заметное влияние на сцинтилляционную активность, что нами наблюдалось в 9-замещенных антраценах:



Хейсом ⁽⁴⁾ на производных оксазолов и оксидиазолов. Интересно отметить также возрастание сцинтилляционной активности в 9-замещенных антраценах при переходе от метильного радикала к бутильному.

Авторы выражают свою благодарность А. С. Черкасову за любезное предоставление ряда препаратов замещенных антраценов.

Институт
высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
8 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Sangster, I. Irvine, Phys. Rev., **83**, 241 (1951); J. Chem. Phys. **24**, 670 (1956); L. Herforth, D. Rosahl, Ann. Phys., **12**, 340 (1953); L. Bittman, J. Furst, H. Kallman, Phys. Rev., **87**, 83 (1952). ² H. Kallman, M. Furst, Nucleonics, **7**, 69 (1950); **8**, 33 (1951); **13**, 58 (1955); J. Chem. Phys., **23**, 607 (1955); Phys. Rev., **7**, 583, (1955); F. Hayes, Nucleonics, **13**, 46, 62 (1955); L. Thresher, C. van der Voss, R. Willson, Rev. Sci. Instr., **26**, 1186 (1955); F. Reines, C. Coleman, F. Harrison, D. Carter, Rev. Sci. Instr., **25**, 1061 (1954); B. В. Крицкий, Приборы и техн. экспер., **1**, 35 (1956). ³ W. Buck, R. Swank, Nucleonics, **11**, 48 (1953); **12**, 14 (1954); М. М. Котон, ЖТФ, **26**, 1741 (1956); Е. А. Анрепещев, Е. Е. Барони и др., Приборы и техн. экспер., **1**, 32 (1956). F. Hayes, D. Ott, V. Kerr, B. Rogers, Nucleonics, **13**, 38 (1955); **14**, 42 (1956).

Н. И. БАШИЛОВА и М. Н. ЛЯШЕНКО

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТОВ ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 6 XII 1956)

В результате взаимодействия сульфата таллия с водными растворами серной кислоты образуются три кислых сульфата таллия (1):



Исходное соединение — $\text{Тl}_2\text{SO}_4$ исследовано методами кристаллографического (2) и рентгеноструктурного (3, 4) анализа. Кислые сульфаты таллия, два из которых были известны ранее (5, 6), охарактеризованы только качественно: кристаллооптически (5), и для одного из них имеются данные гониометрического исследования (7).

$\text{Тl}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в виде тонких пластинок. Они относятся к тригональной сингонии (7). Показатели преломления этого соединения, определенные нами иммерсионным методом, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Показатели преломления			Угол оптических осей
	N_p	N_m	N_g	
$\text{Тl}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	1,730	1,760	—	—
$\alpha\text{-ТlHSO}_4$	1,682	1,690	1,702	+78°
$\beta\text{-ТlHSO}_4$	1,653	1,679	1,684	—45°
$\text{Тl}_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_3$	—	1,619	—	—

ТlHSO_4 , в соответствии с указаниями предыдущих исследователей (5, 6, 8), кристаллизуется в виде квадратных пластинок и игл.

Те и другие кристаллы в отдельности при спокойном и длительном нахождении в насыщенном по отношению к ним растворе не меняют внешней формы. Однако при длитель-

ном перемешивании насыщенного раствора с пластинчатыми кристаллами бисульфата таллия в твердой фазе появляются кристаллы в виде игл. При этом пластинки исчезают, полностью переходя в иглы.

Представлялось необходимым выяснить, является ли бисульфат таллия диморфным, как предполагали предыдущие исследователи (5, 8, 9), или же иглообразные и пластинчатые кристаллы ТlHSO_4 относятся к одной и той же модификации, и различие их внешней формы объясняется неравномерным развитием граней кристаллов.

С этой целью кристаллы бисульфата таллия подвергались кристаллооптическому и гониометрическому исследованию. Необходимые для этого монокристаллы выращивались в герметически закрытых кристаллизаторах: пластинки бисульфата таллия — путем медленной кристаллизации из незначительно пересыщенных растворов; иглы — путем роста отдельных, изолированных, заранее полученных кристаллов. Гониометрическое измерение кристаллов затруднялось тем, что из-за гигроскопичности грани их быстро теряли блеск и качество сигналов было среднее. Точность измерения $\pm 1^\circ$.

Результаты гониометрических измерений представлены в табл. 2.

По результатам гониометрических измерений игольчатые кристаллы бисульфата таллия относятся к ромбической сингонии ромбодипирамидального виду симметрии. Элементы кристалла: — $a : b : c = 0,23 : 1 : 0,31$

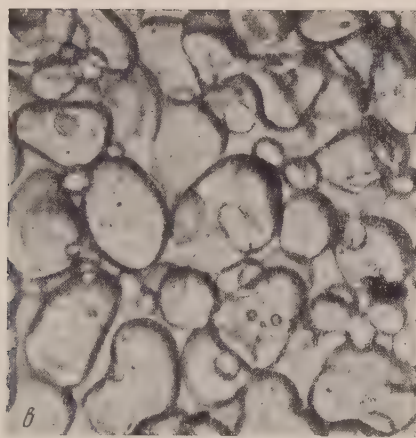
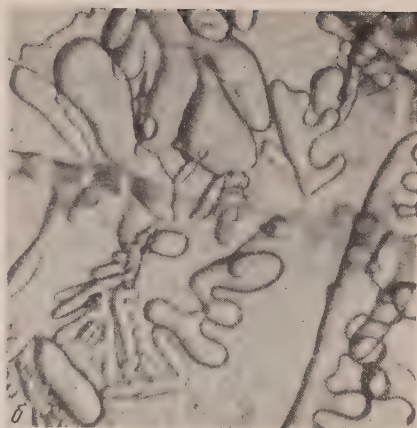


Рис. 2. Микрофотографии $\text{Tl}_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_3$ в различные периоды кристаллизации. $120\times$

На этих кристаллах бисульфата таллия наблюдались следующие простые формы: {100}, {110}, {111}.

Прямой пояс кристаллов состоит из широкого пинакоида {100} и призмы {110} с очень узкими гранями. Косой пояс составляет пирамида {111}.

Кристаллооптическое исследование игольчатых кристаллов показало, что это двuosные положительные кристаллы. Погасание имеют прямое. Показатели преломления, определенные иммерсионным методом, и угол оптических осей, измеренный на Федоровском столике, представлены в табл. 1.

По результатам гониометрических измерений пластинчатые кристаллы бисульфата таллия относятся к моноклинной сингонии — призматическому виду симметрии.

Элементы кристалла: — $a : b : c = 0,98 : 1 : ?$, $\beta = 105^\circ$. Ввиду недостаточного числа развитых граней элементы кристалла полностью вычислены быть не могут. Ни на одном из кристаллов не наблюдалось косых граней. Эти кристаллы бисульфата таллия имеют следующие простые формы: {110}, {001}, {010}.

По данным кристаллооптического анализа, пластинчатые кристаллы бисульфата таллия двuosные, отрицательные. Они имеют как симметричное, так и косое погасание. Угол погасания 25° . Показатели преломления и угол оптических осей этих кристаллов показаны в табл. 1.

Представленные выше результаты показывают, что в обычных условиях бисульфат таллия кристаллизуется в двух модификациях — игольчатой α -модификации и пластинчатой β -модификации (рис. 1).

$Tl_2H_4(SO_4)_3$ кристаллизуется из очень концентрированных и вязких растворов (¹), в которых затруднено нормальное развитие кристаллов. Поэтому форма их весьма несовершенна. Последовательность процесса кристаллизации $Tl_2H_4(SO_4)_3$, показанная на рис. 2, иллюстрирует образование зернистой микроструктуры (рис. 2 в) из дендритной (рис. 2 а, б).

Кристаллы $Tl_2H_4(SO_4)_3$ изотропны. Величина показателя преломления этих кристаллов приведена в табл. 1.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
18 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Уразов, Н. И. Башилова, ДАН, **101**, № 4, 699 (1955). ² А. Е. Н. Gutton, Zs. Kryst., **44**, 113 (1908). ³ S. T. Gross, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1168 (1941). ⁴ M. Abbad, L. Rivoir, An. Soc. Esp. Fis y Quim., **43**, 831—836 (1947); Chem. Abstr., **42**, 2835 a (1948). ⁵ W. Stortenbeker, Rec. trav. Chim., **21**, 91 (1902). ⁶ J. D'Ans, Zs. anorg. Chem., **65**, 231 (1910). ⁷ B. Gossner, Zs. Kryst., **38**, 162 (1904). ⁸ W. Stortenbeker, Rec. trav. Chim., **26**, 248 (1907). ⁹ Gmelins Handb. d. anorg. Chemie, **38**, 361 (1940).

Р. Г. ГРЕБЕНЩИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ
 $\text{RbF} - \text{BeF}_2$ И ЕЕ ОТНОШЕНИЕ К СИСТЕМЕ $\text{BaO} - \text{SiO}_2$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 16 XI 1956)

Из числа фторидных систем типа $\text{Me}^+\text{F} - \text{BeF}_2$, где Me^+ — щелочной элемент, диаграммы состояния построены лишь для двух систем: $\text{LiF} - \text{BeF}_2$ (^{1,2}) и $\text{NaF} - \text{BeF}_2$ (³⁻⁵), которые в свете представлений Гольдшмидта могут рассматриваться как ослабленные фторидные «модели» силикатных систем, соответственно $\text{Mg}(\text{Zn})\text{O} - \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} - \text{SiO}_2$.

Для восполнения пробела (отсутствие фторидной «модели» системы $\text{BaO} - \text{SiO}_2$) представляло интерес исследовать ранее не изучавшуюся систему $\text{RbF} - \text{BeF}_2$ в отношении ее химических соединений и диаграммы состояния.

Для построения диаграммы состояния системы $\text{RbF} - \text{BeF}_2$ были использованы дифференциально-термический, рентгенофазовый и кристаллооптический методы исследования. Термическому исследованию было подвергнуто 25 различных составов системы, которые после каждого опыта просматривались под микроскопом в поляризованном свете в иммерсионных препаратах * для определения фазового состава образцов по значениям показателей преломления отдельных веществ. Часть смесей (15; 40; 46,5; 60; 75 мол. % BeF_2 и еще несколько составов) исследованы рентгенографически с целью дополнительного контроля их фазового состава. Система $\text{RbF} - \text{BeF}_2$, представленная на рис. 1, состоит из четырех отдельных эвтектических систем, при термическом исследовании которых исходными веществами служили крайние члены этих частных систем. Исключение составляет система $\text{RbBe}_2\text{F}_5 - \text{BeF}_2$, где BeF_2 вводился в исходные смеси в виде соли $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4^{**}$, разлагавшейся в интервале 220—380° на BeF_2 и газообразный NH_4F .

Исходными веществами при получении фторобериллатов рубидия служили Rb_2CO_3 (ч.д.а.) и $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. В системе обнаружены три соединения: Rb_2BeF_4 , RbBeF_3 и RbBe_2F_5 . Rb_2BeF_4 впервые получен Макерджи (⁶); на существование RbBeF_3 указывается Новоселовой и Симановым (⁷); данных о RbBe_2F_5 в литературе не имеется. Нами Rb_2BeF_4 синтезировался из водного раствора эквимолекулярных количеств Rb_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$; RbBeF_3 и RbBe_2F_5 были приготовлены спеканием Rb_2BeF_4 и RbBeF_3 — каждого по отдельности — с $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в молярном соотношении в обоих случаях 1 : 1. RbF получался из Rb_2CO_3 вытеснением CO_2 плавиковой кислотой. Вопросы изучения полиморфизма, структуры и кристаллооптических свойств Rb_2BeF_4 и RbBeF_3 как фторобериллатных «моделей» соответственно Ba_2SiO_4 и BaSiO_3 подробно рассматриваются в наших работах (^{8,9}). Индивидуальность орто-, мета- и дифторобериллатов рубидия нами была подтверждена измерением кристаллооптических свойств и данными межплоскостных расстояний решеток этих соединений. В табл. 1 приводятся значения показателей преломления (N_{cp}), плотностей и химический анализ $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ и трех фторобериллатов рубидия.

* Ввиду низких значений показателей преломления фторобериллатов иммерсионные жидкости готовились из метилового спирта ($N = 1,329$) и глицерина.

** Соль $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ готовилась по методу Новоселовой и Аверковой (¹⁰) из эквимолекулярных количеств $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и плавиковой кислоты.

Изучение частной эвтектической системы $\text{RbF} - \text{Rb}_2\text{BeF}_4$ представляло затруднение ввиду гигроскопичности и некоторой летучести RbF , последнее обнаружено химическим анализом смеси эвтектического состава

Таблица 1
Содержание элементов в соединениях (вес. %)

Элементы	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_6$ ($N = 1,397$)		Rb_2BeF_4 (плотн. 3,64, $N = 1,383$)		RbBeF_3 (плотн. 3,03, $N = 1,338$)		RbBe_2F_5 (плотн. 2,81, $N = 1,332$)	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
Rb^+	(NH_4^+)	(NH_4^+)	65,99	66,78	55,09	56,422	42,85	43,06
Be^{2+}	7,54	7,45	3,61	3,57	5,92	5,954	9,19	9,09
F^-	62,57	62,76	29,53	29,73	38,40	37,624	47,08	47,85
Σ	70,11	70,21	99,13	100,0	99,41	100,00	99,12	100,00

после термоанализа. Этим по-видимому и объясняется небольшой разброс точек в данной части системы. Эвтектика системы $\text{RbF} - \text{Rb}_2\text{BeF}_4$, слагаемая конгруэнтно плавящимися RbF (т. пл. 770°) и Rb_2BeF_4 (т. пл. 807°),

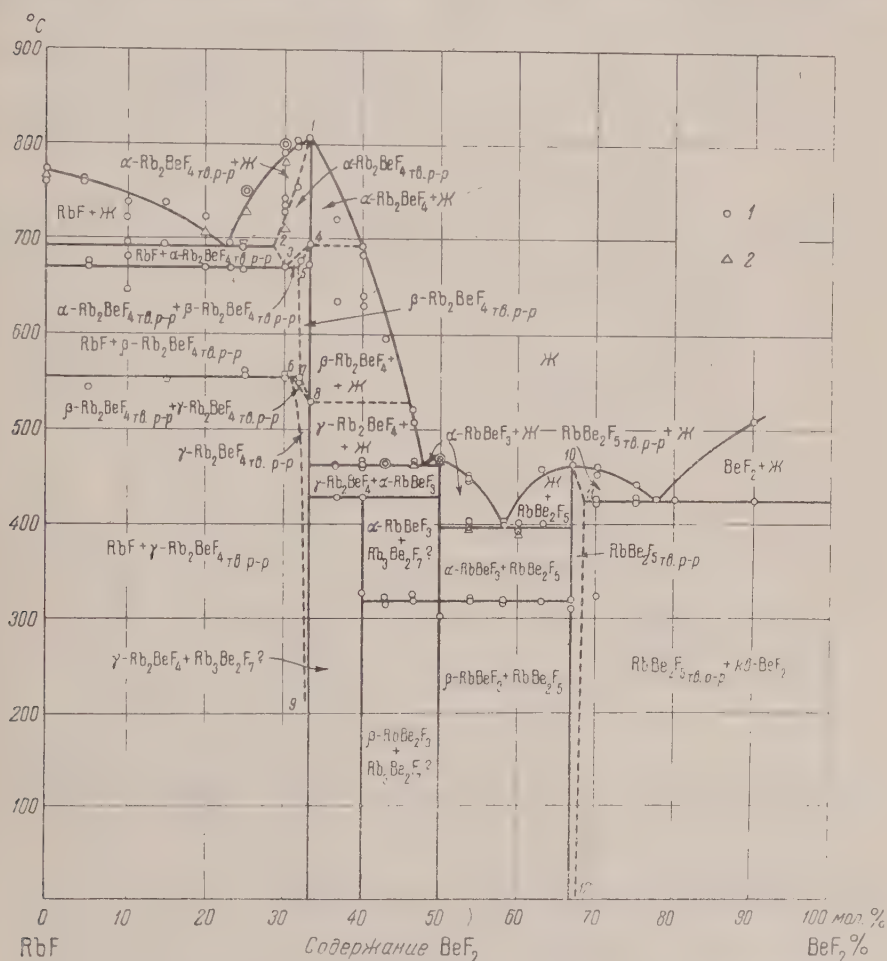


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{RbF} - \text{BeF}_2$: 1 — температуры тепловых эффектов на термограммах нагревания, 2 — температуры тепловых эффектов на термограммах охлаждения

лежит при 693° и имеет состав 23 мол. % $\text{BeF}_2 + 77$ мол. % RbF . Твердофазовые равновесия в системе $\text{RbF} - \text{Rb}_2\text{BeF}_4$ характеризуются существованием 5 полей устойчивости ограниченных твердых растворов RbF в

Rb_2BeF_4 , из них: 1) 2 поля устойчивости фаз γ -тв. р. + β -тв. р. (поле 6—7—8) и β -тв. р. + α -тв. р. (поле 3—4—5) и 2) 3 поля устойчивости γ -тв. р. (поле 9—6—8), β -тв. р. (поле 4—5—7—8) и α -тв. р. (поле 1—2—3—4). Необходимость существования перечисленных полей вытекает как следствие имеющих трех модификаций: γ -, β - и α - Rb_2BeF_4 , претерпевающих

энантиотропные полиморфные превращения по схеме $\gamma \xrightleftharpoons[523^\circ]{692^\circ} \beta \xrightleftharpoons[692^\circ]{807^\circ} \alpha \rightleftharpoons \text{ж.}$ и образующих каждая с RbF ограниченные твердые растворы. Точные границы существования этих полей равновесия не установлены, поэтому они изображены пунктиром. Наличие же ограниченных твердых растворов RbF в трех модификациях Rb_2BeF_4 подтверждается отмеченной разницей в температурах полиморфных превращений чистого Rb_2BeF_4 , по сравнению с его предельными твердыми растворами: для γ -тв. р. $\rightleftharpoons \beta$ -тв. р. 556° , для β -тв. р. $\rightleftharpoons \alpha$ -тв. р. 672° . В порошкограмме состава 15 мол. % BeF_2 наряду с линиями, относящимися к RbF и γ - Rb_2BeF_4 -тв. р., имеются также достаточно яркие линии, которые, по всей вероятности, должны быть отнесены к модификациям β -тв. р. и α - Rb_2BeF_4 -тв. р., стабилизированным растворением в них RbF . Значения $N_{\text{ср}}$ различных модификаций твердого раствора Rb_2BeF_4 мало отличались от показателя преломления γ - Rb_2BeF_4 $N_{\text{ср}} = 1,383$, поэтому растворимость RbF в γ -, β - и α - Rb_2BeF_4 ориентировочно принята равной не более 10—12 вес. % RbF (при высоких температурах).

Участок системы от 33,33 до 50 мол. % BeF_2 представляет собой эвтектическую диаграмму состояния Rb_2BeF_4 — RbBeF_3 , эвтектика которой имеет состав 47,5 мол. % BeF_2 + 52,5 мол. % RbF и лежит при 462° . RbBeF_3 плавится конгруентно при 465° . В поле выделения Rb_2BeF_4 из расплава две пунктирные горизонтальные линии представляют собой границы, разделяющие поля равновесия модификаций α и β при 692° , β и γ при 528° . Три точки, соответствующие тепловым эффектам для составов 37 и 40 мол. % BeF_2 при средней температуре 632° , отвечают, как указывалось ранее ⁽⁹⁾ превращению β - Rb_2BeF_4 в α' -форму, устойчивую в интервале 632 — 692° в присутствии RbBeF_3 . Отсутствие в системе RbF — Rb_2BeF_4 подобного превращения не позволяет отразить его в виде соответствующих полей равновесия α' -формы в диаграмме состояния системы. В системе предполагается существование соединения состава $3\text{RbF} \cdot 2\text{BeF}_2$, распадающегося в твердом состоянии при 427° на γ - Rb_2BeF_4 и α - RbBeF_3 . Подтвердить рентгенографически индивидуальность соединения $3\text{RbF} \cdot 2\text{BeF}_2$ не удалось; микроскопически в смесях системы Rb_2BeF_4 — RbBeF_3 обнаружено присутствие небольшого количества фазы со значением показателя преломления промежуточным между $N_{\text{ср}}$ для Rb_2BeF_4 и RbBeF_3 . Соединения, разлагающиеся в твердом состоянии, являются в большинстве случаев неустойчивыми; этим, по-видимому, и объясняется трудность получения $3\text{RbF} \cdot 2\text{BeF}_2$ в количестве, достаточном для рентгенографического подтверждения его химической индивидуальности. В одном из опытов тепловой эффект у состава $3\text{RbF} \cdot 2\text{BeF}_2$ при 322° вызван $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращением присутствующего в нем RbBeF_3 . Однако остается неясной причина появления теплового эффекта у RbBe_2F_5 при температуре, почти совпадающей с температурой полиморфного превращения RbBeF_3 . Высокотемпературным рентгенооноизационным исследованием RbBe_2F_5 при 20, 200 и 350° не обнаружено сколько-нибудь заметного изменения его структуры, если не считать теплового расширения решетки. Горизонтальная линия в системе RbF — BeF_2 для составов от 40 до 66,66 мол. % BeF_2 при 316° представляет собой границу полей существования энантиотропных модификаций RbBeF_3 , ниже которой равновесным является ромбический β - RbBeF_3 , выше α - RbBeF_3 .

Система RbF — BeF_2 в интервале составов от 50 до 100 мол. % BeF_2 состоит из двух простейших эвтектических диаграмм RbBeF_3 — RbBe_2F_5 и RbBe_2F_5 — BeF_2 , смеси соединений которых кристаллизуются в эвтектиках, состава, соответственно, 58 мол. % BeF_2 + 42 мол. % RbF при 396° и 77,5 мол. % BeF_2 + 22,5 мол. % RbF при 425° . Кристаллы RbBe_2F_5 двуосны,

большим углом оптических осей (—) оптическим знаком и очень слабым дупреломлением. У кристаллов RbBe_2F_5 обнаружены совершенная спайность по одной из плоскостей и тенденция к полисинтетическому двойникованию. RbBe_2F_5 слегка гигроскопичен, плавится конгруэнтно при 462° и имеет аномальный максимум плавления. RbBe_2F_5 образует ограниченные твердые растворы с BeF_2 — это установлено по изменениям межплоскостных расстояний твердого раствора RbBe_2F_5 из смеси состава 70 мол. % BeF_2 по сравнению с d/n чистого RbBe_2F_5 , а также по понижению у RbBe_2F_5 -тв. р. показателя преломления, который стал ниже $N=1,329$. Присутствие в смеси состава 70 мол. % BeF_2 незначительного количества второй фазы BeF_2 , показывает, что состав, отвечающий предельной растворимости BeF_2 в RbBe_2F_5 , должен находиться между RbBe_2F_5 и составом 100 мол. % BeF_2 , как это и представлено пунктиром на диаграмме. В поле аустенитной диаграммы RbBe_2F_5 — BeF_2 ниже эвтектической температуры в равновесии с RbBe_2F_5 -тв. р. находится кварцеподобная модификация BeF_2 , обладающая чрезвычайно низким дупреломлением.

BeF_2 при нагревании постепенно размягчается, оставаясь достаточно вязким, кроме того он склонен к переохлаждению. Поэтому определение характера и температуры плавления BeF_2 представляет большие экспериментальные трудности. Киркина, Новоселова и Симанов ⁽¹¹⁾ отмечают, что BeF_2 начинает плавиться при 545° и окончательно расплавляется около 40° , но авторы не указывают на характер его плавления. При построении диаграммы состояния системы RbF — BeF_2 виду неопределенности плавления BeF_2 ликвидус выделения его из расплава нами не доводится до ординаты температуры, характеризующей термическое поведение BeF_2 .

Сравнение «модельных» систем RbF — BeF_2 и BaO — SiO_2 и их диаграмм состояния показывает, что в системах реализуются соединения, подобные по стехиометрии состава, характеру плавления (конгруэнтному) и структуре. У диаграммы состояния обеих систем сходны ликвидусы в интервале составов от RbF до RbBeF_3 во фторидной системе и от BaO до 2BaSiO_3 — в силикатной системе. Однако твердфазовые равновесия в системе RbF — BeF_2 сложнее, чем в BaO — SiO_2 . Наличие полиморфизма Rb_2BeF_4 и RbBeF_3 , т. е. у фторидных «моделей» Ba_2SiO_4 и BaSiO_3 , может служить основанием для поисков полиморфизма и у силикатов бария, существование которого могло оказаться незамеченным из-за трудности достижения равновесных состояний в силикатных системах. Существование в системе BaO — SiO_2 ⁽¹²⁾ соединения $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, образующего непрерывные твердые растворы с BaSi_2O_5 , и отсутствие аналогичного по формуле соединения в системе RbF — BeF_2 требует проверки индивидуальности соединения $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Возможно, что $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ представляет случай предельного твердого раствора BaSiO_3 в BaSi_2O_5 — состава, близкого по стехиометрии к $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. Н. А. Торопову за научное руководство работой.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
15 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Thilo, H. Lehmann, Zs. anorg. Chem., **258**, 3—5, 332 (1949).
- ² А. В. Новоселова, Ю. П. Симанов, Е. И. Ярембаш, ЖФХ, **26**, 9, 1245 (1952).
- ³ E. Thilo, H. Schröder, Zs. phys. Chem., **197**, 1—2, 39 (1951).
- ⁴ D. M. Roy, R. Roy, E. F. Osborn, J. Amer. Ceram. Soc., **36**, 6, 185 (1953).
- ⁵ А. В. Новоселова, М. Е. Левина, Ю. П. Симанов, А. Г. Жасмин, ЖОХ, **14**, 6, 385 (1944).
- ⁶ P. Mukherjee, Ind. J. Phys., **18**, 3, 148 (1944).
- ⁷ А. В. Новоселова, Ю. П. Симанов, Уч. Зап. МГУ, в. 174, 7 (1955).
- ⁸ Н. А. Торопов, Р. Г. Гребенщиков, Журн. неорг. хим., **1**, 7, 1619 (1956).
- ⁹ Н. А. Торопов, Р. Г. Гребенщиков, Журн. неорг. хим., **1**, 12, 2686 (1956).
- ¹⁰ А. В. Новоселова, М. Я. Аверкова, Журн. неорг. хим., **9**, 12, 1063 (1939).
- ¹¹ Д. Ф. Киркина, А. В. Новоселова, Ю. П. Симанов, ДАН, **107**, № 6, 837 (1956).
- ¹² P. Eskola, Am. J. Sci. (4), **4**, 23, 331 (1922).

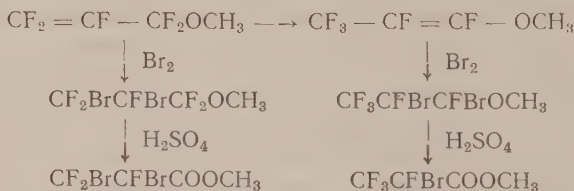
Б. Л. ДЯТКИН, Л. С. ГЕРМАН и академик И. Л. КНУНЯНЦ

АНИОТРОПНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРФТОРПРОПЕНОВ

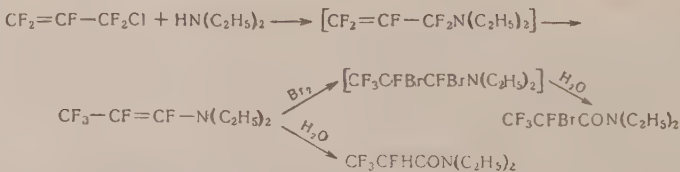
Как нами было показано (1), в случае взаимодействия перфторпропилена и перфторизобутилена со спиртами и аминами конкурируют реакции присоединения и винильного замещения. Аллильное замещение не наблюдается, что свидетельствует о том, что в молекулах этих фторолефинов эффект сопряжения двойной связи со связью $C-F$ в CF_3 -группе выражен слабо. С этой точки зрения большой интерес представляют реакции хлорфторпропенов и бутенов, в частности перфтораллилхлорида $CF_2=CF-CF_2Cl$. Имеется указание (2), что действие нуклеофильных реагентов на перфтораллилхлорид приводит к замещению хлора на соответствующий анион, что, как можно полагать, является следствием сопряжения связи $C-Cl$ с двойной связью.

Нами были исследованы реакции перфтораллилхлорида с метилатом натрия и диэтиламино. Взаимодействие с метилатом натрия приводит к перфтораллилметилловому эфиру, строение которого мы доказали путем бромирования и последующего гидролиза до метилового эфира α , β -дибромперфторпропионой кислоты. Таким образом, эта реакция представляет новый выход к производным перфторакирловой кислоты.

Как оказалось, перфтораллилметилловый эфир при хранении даже при пониженной температуре изомеризуется в перфторпропилметилловый эфир; строение последнего было подтверждено путем бромирования и затем гидролиза с образованием метилового эфира α -бромперфторпропионовой кислоты.



Перфтораллилхлорид легко реагирует с диэтиламином. Образующийся при этом перфтораллилдиэтиламин уже в процессе реакции перегруппировывается в перфторпропенилдиэтиламин, гидролиз которого приводит к диэтиламиду α -гидроперфторпропионовой кислоты. Бромирование перфторпропенилдиэтиламина с последующим гидролизом дает диэтиламид α -бромперфторпропионовой кислоты.



Отмеченная изомеризация представляет собой аллильную перегруппировку и, по-видимому, обусловлена склонностью к образованию системы.

более устойчивой за счет сопряжения двойной связи с неподеленной электронной парой заместителя в аллильном положении.



Скорость перегруппировки зависит от степени подвижности электронной пары:

$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2\text{Cl}$	наиболее устойчив — перегруппировка не наблюдается
$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2\text{OCH}_3$	относительно устойчив — перегруппировывается при хранении
$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	совершенно неустойчив — немедленно перегруппировывается

Экспериментальная часть

Перфтораллилметилловый эфир. К раствору 59 г (0,35 мол.) перфтораллилхлорида в 100 мл абс. метанола, содержащему фенолфталеин, при охлаждении до $-(10-15)^\circ$ и перемешивании был прибавлен по каплям раствор метилата натрия, приготовленный из 4,6 г (0,20 т.-ат.) натрия и 100 мл абс. метанола, с такой скоростью, чтобы щелочь успевала реагировать. По окончании прибавления непрореагировавший олефин был отогнан, а реакционная смесь вылита в воду. Отделившееся масло было высушено над хлористым кальцием и перегнано. После отгонки небольшого количества исходного олефина (суммарный вес 16 г) в интервале $30-41^\circ/765$ мм был собран перфтораллилметилловый эфир; основная масса его перегонялась при $38-41^\circ/765$ мм. Выход 21,8 г (67% теории, или 52%, считая на израсходованный олефин). В результате повторной перегонки получено вещество с т. кип. $38,5^\circ$, n_D^{20} 1,3000, d_4^{20} 1,3683. Найдено MR_D 21,91, вычислено для $\text{C}_4\text{F}_5\text{H}_3\text{OF}$ MR_D 22,55. Литературные данные (2): т. кип. $38,5^\circ$, n_D^{20} 1,296, d_{20}^{20} 1,358.

Найдено %: C 29,55; H 1,87
 $\text{C}_4\text{F}_5\text{H}_3\text{O}$. Вычислено %: C 29,64; H 1,86

β,γ -Дибромперфторпропилметилловый эфир. Получен с выходом 82% теории действием избытка сухого брома на перфтораллилметилловый эфир при охлаждении ледяной водой. Т. кипения $136-138^\circ/764$ мм, после повторной перегонки -136° , n_D^{20} 1,4090, d_4^{20} 2,1136. Найдено MR_D 37,36, вычислено для $\text{C}_4\text{F}_5\text{Br}_2\text{H}_3\text{O}$ MR_D 38,54.

Найдено %: C 14,45; H 0,93
 $\text{C}_4\text{F}_5\text{Br}_2\text{H}_3\text{O}$. Вычислено %: C 14,92; H 0,94

Метилловый эфир α,β -дибромперфторпропионовой кислоты. Смесь 10 г дибромперфторпропилметилового эфира, 4 мл конц. H_2SO_4 и 4 г порошкообразного стекла нагревалась при перемешивании в течение 5 час. до $100-105^\circ$. В результате обычной обработки получено 7,2 г (77% теории) метилового эфира α,β -дибромперфторпропионовой кислоты с т. кип. $63-65^\circ/22$ мм. Для определения констант и анализа вещество перегонялось вторично: т. кип. $70,5^\circ/28$ мм, n_D^{20} 1,4380, d_4^{20} 2,0598. Найдено MR_D 38,23, вычислено для $\text{C}_4\text{F}_5\text{Br}_2\text{H}_3\text{O}_2$ MR_D 38,27.

Найдено %: C 15,92; H 1,06
 $\text{C}_4\text{F}_5\text{Br}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Вычислено %: C 16,01; H 1,00

Амид α,β -дибромперфторпропионовой кислоты. Вещество было получено из метилового эфира кислоты действием водно-спиртового раствора аммиака. Т. пл. $61,5-62,5^\circ$ (из *n*-гексана). Литературные данные (3)*: т. пл. $60,6-61,6^\circ$.

Найдено %: C 12,70; H 0,87; F 20,13; Br 56,11; N 5,06
 $\text{C}_3\text{F}_3\text{Br}_2\text{H}_2\text{ON}$. Вычислено %: C 12,64; H 0,71; F 20,00; Br 56,10; N 4,91

* Вещество получено гидролизом $\text{CF}_2\text{BrCFBrCN}$.

Перфторпропенилметилловый эфир. Это соединение образуется в результате самопроизвольной изомеризации перфтораллилметилового эфира, происходящей при хранении в течение нескольких дней. Т. кип. 52,0—52,5°, n_D^{20} 1,3045, d_4^{20} 1,3605. Найдено MR_D 22,44, вычислено для $C_4F_5H_3OF$ MR_D 22,55.

Найдено %: С 29,29; Н 1,97; F 58,92
 $C_4F_5H_3O$. Вычислено %: С 29,64; Н 1,86; F 58,61

α,β -Дибромперфторпропилметилловый эфир. Получен с выходом 87% действием сухого брома на перфторпропенилметилловый эфир при охлаждении ледяной водой. Т. кип. 134°/736 мм, n_D^{20} 1,4040, d_4^{20} 2,0510. MR_D найдено 38,41, вычислено для $C_4F_5Br_2H_3O$ MR_D 38,54. Литературные данные (1): т. кип. 128—132°/732 мм.

Найдено %: С 15,20; Н 0,97;
 $C_4F_5Br_2H_3O$. Вычислено %: С 14,92; Н 0,94

Метилловый эфир α -бромперфторпропионовой кислоты. Вещество получено гидролизом α,β -дибромперфторпропилметилового эфира так, как описано нами ранее (1). Выход 56%, т. кип. 101—108°, n_D^{20} 1,3592. Литературные данные (1): т. кип. 105—107°, n_D^{20} 1,3620.

Амид α -бромперфторпропионовой кислоты. Получен из метилового эфира кислоты действием конц. водного раствора аммиака и имел т. пл. 89,5—90,5° (из *n*-гексана). Смешанная проба с заводским образцом расплавилась без депрессии. Литературные данные (1): т. пл. 90,0—90,5°.

Перфторпропенилдиэтиламин. К раствору 16,6 г (0,1 мол.) перфтораллилхлорида в 50 мл абс. эфира при —(30—25)° и интенсивном перемешивании в течение 2 час. был добавлен раствор 11 г (0,15 мол.) диэтиламина в 30 мл абс. эфира. Через 30 мин., когда температура смеси поднялась до комнатной, осадок хлоргидрата диэтиламина был отфильтрован, а остаток после отгонки эфира был перегнан в вакууме в токе сухого воздуха. Получено 7,2 г (47% теории) перфторпропенилдиэтиламина в виде подвижной жидкости с неприятным запахом, чрезвычайно легко гидролизующейся на воздухе. Т. кип. 56—59°/49 мм, n_D^{20} 1,3715. Гидролизом перфторпропенилдиэтиламина был получен диэтиламид α -гидроперфторпропионовой кислоты с т. кип. 67,5—68,0°/5 мм и n_D^{20} 1,3938. Литературные данные (1): т. кип. 89°/22 мм, n_D^{20} 1,3910. Идентичность полученного соединения с заводским образцом была подтверждена методом ядерного магнитного резонанса.

Диэтиламид α -бромперфторпропионовой кислоты. К раствору 6,4 г перфторпропенилдиэтиламина в 30 мл сухого хлористого метилена был прибавлен избыток сухого брома в том же растворителе. После получасового выдерживания при комнатной температуре смесь была вылита в воду, органический слой промывался раствором бисульфита натрия и водой и высушивался над хлористым кальцием. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Получено 5,4 г (61% теории) диэтиламида α -бромперфторпропионовой кислоты, имевшего следующие константы: т. кип. 98—99°/23 мм, n_D^{20} 1,4200, d_4^{20} 1,5042. Найдено MR_D 47,12, вычислено для $C_7F_4BrH_{10}ON$ MR_D 46,63.

Найдено %: С 30,23; Н 3,54; N 5,31; Br 28,53; F 27,72
 $C_7F_4BrH_{10}NO$. Вычислено %: С 30,01; Н 3,59; N 5,00, Br 28,53; F 27,13

Поступило
18 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1353. ² W. T. Miller, Ам. пат. 2.671.799; Chem. Abstr., 49, 4007 (1955).
³ J. D. La Zerte et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 5639 (1956).

А. Л. КЛЕБАНСКИЙ, И. М. ДОЛГОПОЛЬСКИЙ и З. Ф. ДОБЛЕР

РОЛЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КАТИОНОВ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 19 I 1957)

Механизм реакции полимеризации ацетилена нельзя считать окончательно установленным (^{1,2}). Исследование условий образования комплексных соединений ацетиленовых углеводородов с растворами $\text{CuCl}-\text{MCl}$ и роли отдельных компонентов растворов в процессе полимеризации ацетилена позволило установить значение комплексных соединений в каталитических реакциях и подтвердить ионный механизм реакции полимеризации ацетилена (³).

В связи с подвижностью π-электронов ацетиленовые соединения легко поляризуются центральным атомом меди, вступая в комплексные соединения, вытесняя при этом из координационной сферы меди атомы хлора и занимая их место. Образование комплексных соединений ацетиленовых углеводородов в растворах $\text{CuCl}-\text{MCl}$ подтверждается значительным повышением растворимости ацетилена и винилацетилена с одновременным повышением растворимости CuCl , а также последующим выпадением из раствора кристаллических осадков, содержащих в своем составе комплексно связанные углеводороды. Исследование состава осадков показало, что они меняются в зависимости от природы катиона MCl , от соотношения $\text{CuCl} : \text{MCl}$ в растворе и природы ацетиленового углеводорода. Так, для комплексных соединений ацетилена, полученных в растворе $\text{CuCl}-\text{KCl}$ Павастлоном (⁴), а также Цюрихом и Гинзбург (^{3а}), предложен следующий состав:

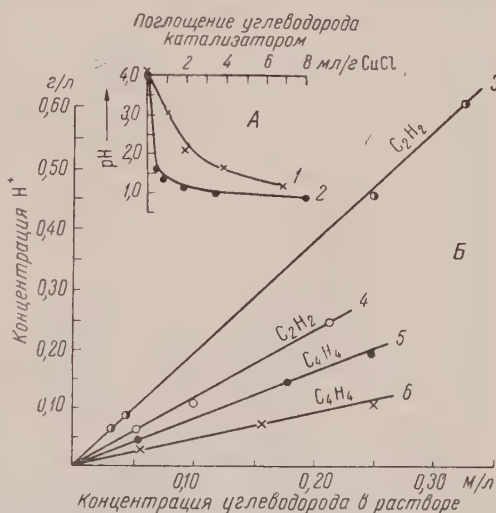
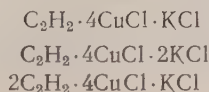
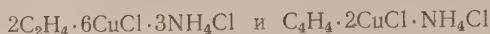


Рис. 1. Изменение pH раствора $\text{CuCl}-\text{MCl}$ при поглощении ацетиленовых углеводородов (А) и изменение концентрации водородных ионов в растворе $\text{CuCl}-\text{MCl}$ при поглощении ацетиленовых углеводородов в зависимости от концентрации компонентов в растворе (Б). 1— C_2H_2 ; 2— C_2H_2 ; 3—5 М CuCl , 5 М NH_4Cl ; 4—2,5 М CuCl , 5 М NH_4Cl ; 5—5,0 М CuCl , 5 М NH_4Cl ; 6—2,5 М CuCl , 5 М NH_4Cl

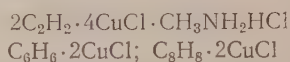
Исследование состава осадков показало, что они меняются в зависимости от природы катиона MCl , от соотношения $\text{CuCl} : \text{MCl}$ в растворе и природы ацетиленового углеводорода. Так, для комплексных соединений ацетилена, полученных в растворе $\text{CuCl}-\text{KCl}$ Павастлоном (⁴), а также Цюрихом и Гинзбург (^{3а}), предложен следующий состав:

Последние авторы, базируясь на данных анализа маточного раствора и сырого осадка, для комплексных соединений, образуемых ацетиленом и винилацетиленом в растворе $\text{CuCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$, предложили следующий состав:



Эти комплексные соединения были получены нами в индивидуальном состоянии, и подтвержден состав, предложенный Цюрихом и Гинзбург. Кро-

ме того, было выделено комплексное соединение ацетилена из раствора $\text{CuCl} - \text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$, а также комплексные соединения, образуемые дивинилацетиленом и тетрамером ацетилена. По составу эти комплексные соединения соответствуют следующим эмпирическим формулам:



Изучение свойств всех вышеуказанных комплексных соединений в кристаллическом состоянии показало, что по термической стабильности и по скорости образования они могут быть расположены (в зависимости от природы углеводорода) в следующей последовательности: $\text{C}_2\text{H}_2 > \text{C}_4\text{H}_6 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{C}_8\text{H}_8$, т. е. наиболее стабильными являются комплексные соединения ацетилена.

Было установлено, что в растворах $\text{CuCl} - \text{MCl}$, при растворении в них ацетилена или винилацетилена, происходит повышение концентрации водородных ионов (рис.

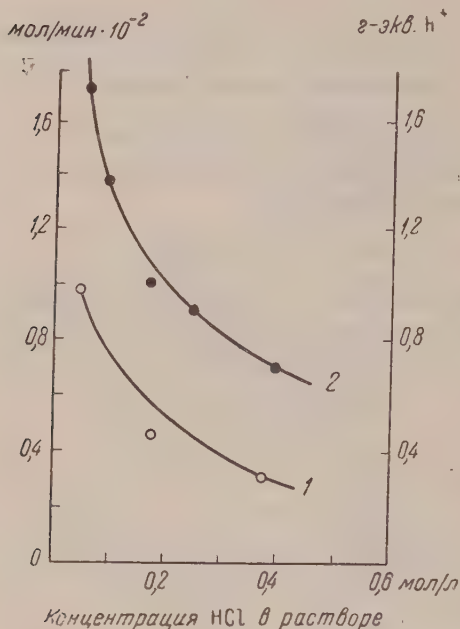


Рис. 2. Влияние кислотности раствора $\text{CuCl} - \text{MCl}$ на степень ионизации и скорость полимеризации ацетилена: 1 — степень ионизации C_2H_2 , 2 — скорость полимеризации C_2H_2

1 А), которое связано с ионизацией ацетиленовых углеводородов.

В предельном случае ионизация ацетилена происходит при диссоциации двух атомов водорода ацетилена и для винилацетилена — одного атома водорода. При образовании комплексных соединений дивинилацетилена и тетрамера ацетилена не происходит изменения концентрации водородных ионов растворов $\text{CuCl} - \text{MCl}$. Было отмечено, что при полимеризации винилацетилена происходит снижение концентрации водородных ионов, и к концу полимеризации рН раствора соответствует рН исходного раствора $\text{CuCl} - \text{MCl}$. Степень ионизации ацетиленовых углеводородов определяется не только их природой, но и составом исходного раствора $\text{CuCl} - \text{MCl}$, а также концентрацией компонентов в растворе (рис. 1 Б).

С увеличением концентрации MCl , т. е. ионов хлора, вытесняющих ацетилен из комплекса, степень ионизации уменьшается. Степень ионизации находится также в зависимости от кислотности среды: с увеличением концентрации HCl в исходном растворе степень ионизации понижается.

Все эти явления могут быть объяснены на основании представлений о существовании динамического равновесия между катионом, ионами хлора и ионами водорода. Увеличение концентрации ионов хлора в растворе влечет за собой вытеснение ацетилена из координационной сферы меди, тем самым уменьшая его концентрацию в растворе; соответственно этому снижается степень ионизации растворенного ацетилена.

Значительно большее влияние оказывает повышение концентрации HCl в растворе, так как наряду с влиянием ионов хлора происходит образование комплексных соединений иного состава, содержащих HCl.

Была установлена тесная связь между способностью к ионизации комплексных соединений и каталитической активностью их растворов. Каталитическая активность возрастает с увеличением степени ионизации водорода в углеводороде. Соответственно изменению степени ионизации под влиянием различных факторов изменяется скорость полимеризации ацетилена. Степень ионизации ацетилена, как было указано выше, зависит от pH среды.

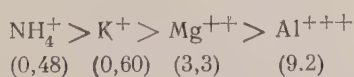
Влияние кислотности раствора $\text{CuCl}-\text{MCl}$ на степень ионизации и скорость полимеризации ацетилена показано на рис. 2.

Следует отметить роль воды, которая заключается в гидратации ионов, образуемых комплексными соединениями, вследствие чего повышается каталитическая активность растворов $\text{CuCl}-\text{MCl}$. В отсутствие воды ионизация комплексных соединений и соответственно полимеризация ацетилена не протекает. Так, например, из безводного комплекса ацетилена, хранившегося в течение 960 час. при 20° ацетилен был полностью регенерирован, в то время как при наличии даже следов влаги (воздушно-сухой комплекс) за двое суток полимеризуется 5% ацетилена.

Все изложенное подтверждает ионный механизм процессов полимеризации ацетилена.

Состав и свойства комплексных соединений, образуемых ацетиленом и винилацетиленом с $(\text{CuCl} \cdot \text{MCl})$, и их каталитическая активность зависят кроме приведенных факторов также от природы катиона M^+ комплексобразующего компонента (MCl). Были установлены следующие закономерности по влиянию катиона M^+ : чем больше сила поля катиона, тем он в большей степени влияет на свойства комплексных соединений (растворимость CuCl и углеводородов, способность к полимеризации, активность в процессе полимеризации ацетилена).

Эти свойства снижаются с увеличением силы поля катионов в следующей последовательности (в скобках — сила поля):



Зависимость степени ионизации комплексных соединений ацетилена и винилацетилена от силы поля катиона представлена на рис. 3.

В качестве комплексобразующих компонентов (MCl) могут быть применены также соли аминов. Известно, что полярность аминов возрастает по мере увеличения их замещенности. Соответственно наблюдается изменение их

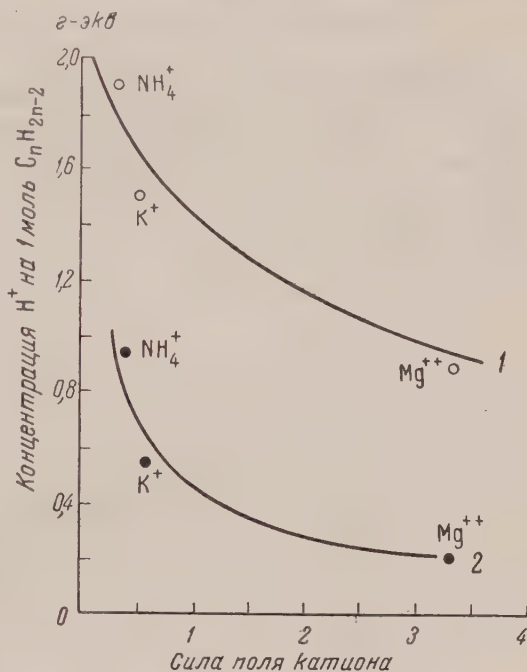
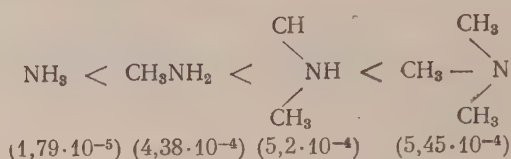


Рис. 3. Влияние силы поля катиона (MCl) на степень ионизации ацетилена и винилацетилена в растворе $\text{CuCl} \cdot \text{MCl}$. Степень ионизации C_2H_2 (1) и C_4H_4 (2)

влияния на состав, свойства комплексных соединений и каталитическую активность их растворов. По степени полярности, характеризуемой константой диссоциации, амины могут быть расположены в следующий ряд (в скобках — константы диссоциации):



Зависимость активности катализатора от природы амина представлена на рис. 4, из которого видно, что превращение винилацетилен в тетрамер ацетилен возрастает по мере уменьшения молекулярного веса катиона, который может характеризовать в указанном ряду полярность катионов солей аминов, причем активность катализаторов уменьшается с увеличением полярности.

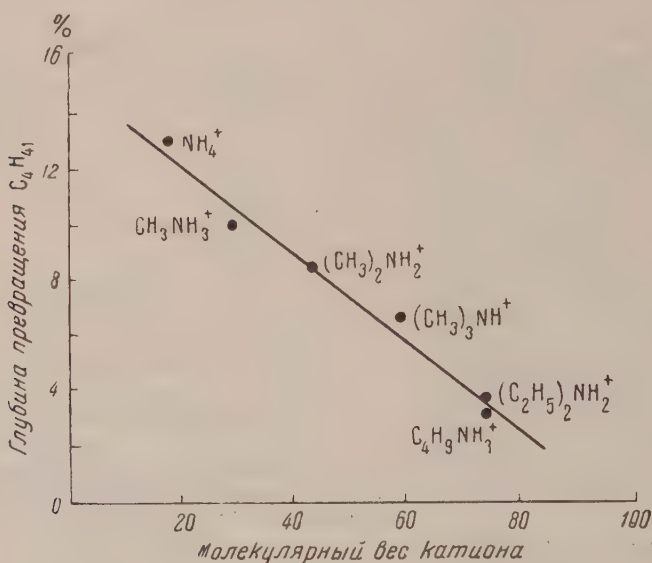


Рис. 4. Активность каталитического раствора $\text{CuCl} - \text{MCl}$ в зависимости от природы катиона (MCl)

Влияние природы катиона объясняется их поляризующим действием на ацетиленовые углеводороды, направленным противоположно влиянию заряда центрального атома меди. Контрполяризующий эффект катионов M^+ в MCl тем больше, чем больше сила поля катиона или его положительная полярность для солей аминов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступило
19 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ а) J. A. Niewland, W. H. Carothers, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 55, 2048 (1933); б) А. Е. Фаворский, ЖОХ, 3, 131 (1937). ² А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 189 (1935). ³ а) Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, 5, 468 (1935). б) А. Л. Клебанский, З. Ф. Доблер, Тр. Всесоюз. научн.-иссл. инст. синтетич. каучука, 1, 50 (1948). ⁴ R. Chavastelon, C. R., 130, 1764 (1900).

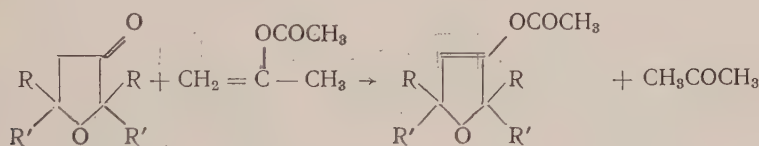
И. К. КОРОБИЦЫНА, И. Г. ЖУКОВА, В. А. КУВШИНОВА,
Н. Н. ГАЙДАМОВИЧ и Ю. К. ЮРЬЕВ

СИНТЕЗ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЭНОЛАЦЕТАТОВ β -ФУРАНИДОНОВ

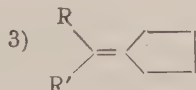
(Представлено академиком Б. А. Казанским 16 I 1957)

Производные энольной формы тетрагидрофуранона-3 (β -фуранидона) и его гомологов почти вовсе не изучены, и лишь Дюпон ⁽¹⁾ упоминает, что 2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3 дает сульфат энольной формы (при действии серной кислоты) и натриевое производное энольной формы (при действии металлического натрия), образовавшее при действии бромистого этила 3-этокси-2,2,5,5-тетраметилдигидрофуран.

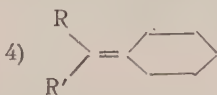
В настоящей работе для получения ацетильных производных энольной формы использовались такие кетоны ряда β -фуранидона, у которых в α -положении к карбонильной группе имеется лишь одна метиленовая группа, что позволяет получать только один энолацетат с заранее известным положением двойной связи. В качестве ацетилирующего средства был использован изопропенилацетат ⁽²⁾. Мы установили, что в этом случае ацетаты энольной формы кетонов ряда β -фуранидона образуются с выходом 65—85%, считая на использованный в реакции кетон (ацилирование уксусным ангидридом положительного результата не дает). Таким путем мы получили энолацетаты: 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 (75,5%), 2,5-диметил-2,5-диэтилфуранидона-3 (66%), 2,2,5,5-бистетраметилфуранидона-3 (80%) и 2,2,5,5-биспентаметилфуранидона-3 (84,5%).



1) $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$;



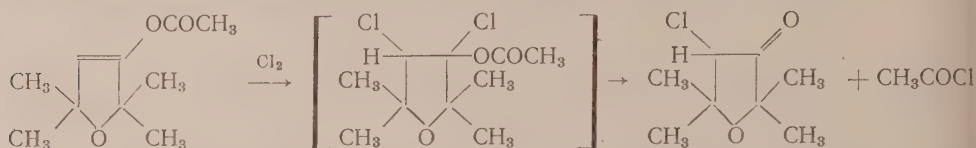
2) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$;



Этот тип интересных производных β -фуранидонов до настоящего времени не был еще описан в литературе. Следует отметить, что в 1940 г. Ю. С. Залькинд и В. И. Баранов ⁽³⁾, изучая присоединение уксусной кислоты к тетраметилбутиндиолу в присутствии солей ртути и основываясь лишь на данных анализа, ошибочно приписали одному из продуктов реакции (т. пл. 30,5—31°, т. кип. 88—96°/6,5 мм) строение энолацетата 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3.

Мы изучили также отношение полученных нами энолацетатов к галогенированию и изомеризации. Оказалось, что при пропускании хлора при —5° в энолацетат 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 или его раствор в хлоро-

форме или абс. эфире с выходом 67% получается α -монохлоркетон ряда фуранидина — 4-хлор-2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3, образование которого можно объяснить следующей схемой:

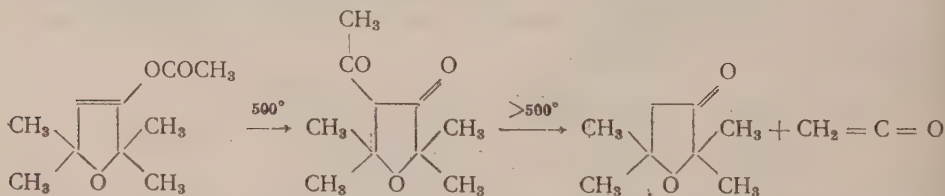


Реакция эта имеет принципиальное, но не препаративное значение, ибо α -хлоркетоны ряда фуранидона с хорошим выходом получаются при непосредственном хлорировании соответствующих кетонов (4).

Одной из наиболее интересных реакций энолацетатов кетонов является их изомеризация (термическая или каталитическая) в β -дикетоны. Так, например, изопропенилацетат при действии трехфтористого бора или при проведении через кварцевую трубку при 450—500° изомеризуется в ацетилацетон с выходом 70—83% (5).

Мы установили, что при пропускании трехфтористого бора в охлажденный энолацетат 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 при —40——20° изомеризация не происходит, а при —10——5° после некоторого индукционного периода происходит бурная реакция и полное осомление реакционной смеси.

При проведении энолацетата 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 через кварцевую трубку, наполненную стеклянной ватой и нагретую до 500°, происходит изомеризация в 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3 (выход 36,5%). Эта термическая изомеризация происходит в очень узком температурном интервале и при определенном и очень коротком времени термического воздействия. При более низких температурах (450—480°) изомеризации не происходит; при более высоких температурах (510—520°) выход 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидона снижается до 5—10%, вследствие расщепления его на кетон и кетен:



Получение медной соли и производных 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3, а также интенсивное фиолетовое окрашивание его с раствором хлорного железа подтверждает его структура. Спектр поглощения медной соли 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 ($\lambda_{\text{макс}}$ 256; 305 м μ) аналогичен спектру поглощения медной соли ацетилацетона ($\lambda_{\text{макс}}$ 240; 294 м μ) — характернейшего β -дикетона.

Изучение свойств этого класса β -дикетонов ряда фуранидона продолжается.

Экспериментальная часть

Энолацетат 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3. Смесь 20 г изопропенилацетата, 28,4 г 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 (1) и 1,5 г *n*-толуолсульфокислоты нагревалась в колбе с дефлегматором, высотой 50 см и нисходящим холодильником, пока не отогналось 12,5 мл ацетона (86%). По охлаждении смесь насыщалась безводным ацетатом натрия, оставлялась стоять на несколько часов, затем отфильтровывалась, и осадок промывался абс. эфиром. После отгонки эфира от соединенных фильтратов и двукратной перегонки остатка было выделено 9,7 г неизмененного кетона и 18,3 г энолацетата 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 (50% на введенный

75,5% на вступивший в реакцию кетон): т. кип. 77—78° (19 мм); n_D^{20} 1,4313; d_4^{20} 0,9858; MR_D 48,40; $C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено: MR_D 49,01; EM_D 0,61.

Найдено %: С 65,40; 64,94; Н 8,85; 8,79
 $C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 65,13; Н 8,75

Энолацетат 2,5-диметил-2,4-диэтилфуранидона-3 получен, как описано выше, из 17 г 2,5-диметил-2,5-диэтилфуранидона-3 (1), 1 г изопропенилацетата и 1,5 г *n*-толуолсульфокислоты; т. кип. 105—107° (19 мм); n_D^{20} 1,4441; d_4^{20} 0,96,34; MR_D 58,54; $C_{12}H_{20}O_3$. Вычислено: MR_D 58,25; EM_D 0,29.

Найдено %: С 68,39; 68,26; Н 9,61; 9,73
 $C_{12}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 67,89; Н 9,50

Выход 9,7 г (45,5% на введенный и 66% на вступивший в реакцию кетон).

Энолацетат 2,2,5,5-бистетраметилеифуранидона-3 получен, как описано выше, из 19,4 г 2,2,5,5-бистетраметилеифуранидона-3 (6), 20 г изопропенилацетата и 10 капель концентрированной серной кислоты; т. кип. 124—127° (9 мм); т. пл. 49° (из спирта);

Найдено %: С 71,14; 71,22; Н 8,93; 8,98
 $C_{14}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 71,16; Н 8,53

Выход 9,8 г (41,5% на введенный и 80 % на вступивший в реакцию кетон).

Энолацетат 2,2,5,5-биспентаметилеифуранидона-3 получен, как описано выше, из 22,2 г 2,2,5,5-биспентаметилеифуранидона-3 (6), 20 г изопропенилацетата и 10 капель концентрированной серной кислоты; т. пл. 54—55° (из спирта).

Найдено %: С 72,69; 72,87; Н 9,30; 9,20
 $C_{16}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 72,69; Н 9,15

Выход 11 г (41,7% на введенный и 84,5% на вступивший в реакцию кетон).

Хлорирование энолацетата 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3. В 11,5 г энолацетата 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 при охлаждении до —5° пропусклся ток сухого хлора до привеса 4,4 г. Затем реакционная масса, бурно выделявшая на воздухе хлористый водород, перегонялась в токе азота в вакууме; было выделено 7,3 г (67%) хлор-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3: т. кип. 65—66° (8 мм); n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 1,0820; MR_D 43,61; $C_8H_{13}O_2Cl$. Вычислено MR_D 43,83; EM_D 0,22.

Найдено %: Cl 20,23; 20,17
 $C_8H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 20,07

Литературные данные: т. кип. 184,5° (760 мм); n_D^{18} 1,447; d_4^{18} 1,0925 (4). Аналогичные результаты были получены при хлорировании в среде хлороформа абсолютного эфира.

Получение 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3. 14,5 г энолацетата 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 проводились со скоростью 3,75 мл/час через кварцевую трубку, наполненную стеклянной ватой (внутренний диаметр 10 мм, длина нагреваемой части 100 мм) и нагретую до 500°. При перегонке продукта изомеризации в вакууме было выделено 7,2 г неизмененного энолацетата. При добавлении к остатку в колбе 20 мл насыщенного раствора ацетата меди было получено 3,1 г (36,6%) свободной соли 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3; т. пл. 285° (из спирта).

Найдено %: С 55,52; 55,37; Н 7,11; 7,19
 $C_{20}H_{30}O_6Cu$. Вычислено %: С 55,86; Н 7,03

При разложении 3,1 г медной соли 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 20% серной кислотой было получено 2,5 г (94%) 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3; т. пл. 53° (из абс. спирта). При стоянии на воздухе быстро превращается в гидрат с т. пл. 73°.

Найдено %: С 59,57; 59,62; Н 9,08; 9,10
C₁₀H₁₆O₃·H₂O. Вычислено %: С 59,38; Н 8,97

Семикарбазон: т. пл. 156—157° (из циклогексана).

Найдено %: С 54,72; 54,98; Н 7,96; 8,17
C₁₁H₁₉O₃N₃. Вычислено %: С 54,76; Н 7,93

Фенилгидразон: т. пл. 151° (из спирта).

Найдено %: С 70,49; 69,78; Н 8,29; 8,12; N 10,15; 10,36
C₁₆H₂₂O₂N₂. Вычислено %: С 70,04; Н 8,08; N 10,21

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

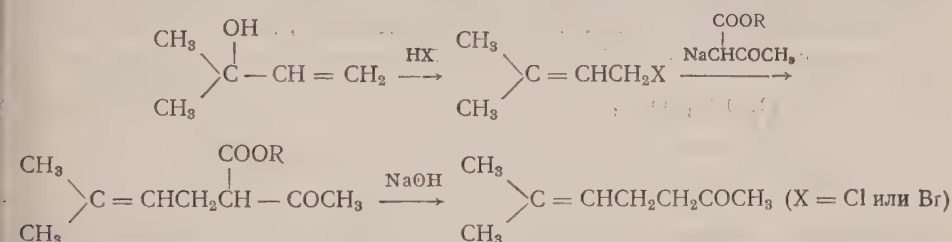
- ¹ G. Dupont, Ann. Chim., [8] 30, 537 (1913). ² H. Hagemeyer, J. Dull. Ind. and Eng. Chem., 41 (12) 2920 (1949). ³ Ю. С. Залькинд, В. М. Баранов, ЖОХ, 10, 1432 (1940). ⁴ H. Richet, Ann. Chim., [12], 3, 317 (1948). ⁵ F. Joung, F. Frostick, J. Sanderson, Ch. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 72, 3635 (1950); E. Man, F. Frostick, Ch. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 74, 3228 (1952). ⁶ И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев, Ю. А. Чебурков, Е. М. Лукина, ЖОХ, 25, 734 (1955).

Академик И. Н. НАЗАРОВ, Л. А. ЯНОВСКАЯ, Б. П. ГУСЕВ, С. С. ЮФИТ,
В. И. ГУНАР и В. А. СМИТ

СИНТЕЗ МЕТИЛГЕПТЕНОНА И МЕТИЛГЕПТАДИЕНОНА

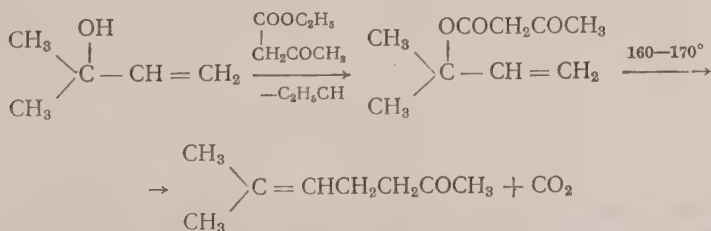
Метилгептенон и метилгептадиенон являются важными исходными продуктами для синтеза природных душистых веществ изопреноидного типа (линалиола, гераниола, фарнезола, цитраля, дегидроцитраля, сафранала, и др.). Мы детально исследовали получение метилгептенона на основе диметилвинилкарбинола или изопрена тремя различными методами: 1) конденсацией пренилгалогенидов с ацетоуксусным эфиром ⁽¹⁾; 2) взаимодействием диметилвинилкарбинола с ацетоуксусным эфиром и 3) пиролизом ацетоуксусного эфира диметилвинилкарбинола ⁽²⁾.

Как было показано в нашей лаборатории ⁽³⁾, при действии галогеноводородов на диметилвинилкарбинол образуются с высоким выходом соответствующие пренилгалогениды, которые легко конденсируются с натрацетоуксусным эфиром и при последующем омылении дают метилгептенон:



Все три стадии этого синтеза целесообразно проводить в одну операцию без выделения промежуточных продуктов; при этом получается метилгептенон с выходом 75% через пренилбромид и 60% — через пренилхлорид. Последние можно получать, как известно, также действием галогеноводородов на изопрен.

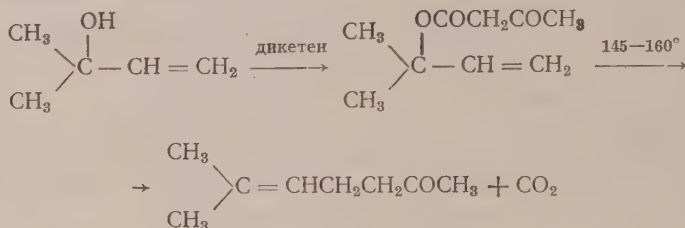
Второй метод синтеза метилгептенона заключается в непосредственном взаимодействии диметилвинилкарбинола с ацетоуксусным эфиром при температуре 160—170° и иллюстрируется следующей схемой:



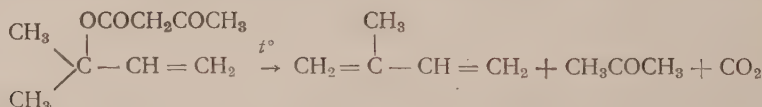
Выход метилгептенона по этому методу составляет 60—70%, одновременно выделяется почти теоретическое количество этилового спирта и углекислого газа. Вследствие низкой температуры кипения диметилвинилкарбинола указанную реакцию необходимо проводить под давлением или

в присутствии высококипящих разбавителей (вазелиновое масло), применяя эффективную колонку высотой 100—120 см. Если эту реакцию проводить при температуре не выше 140°, то в результате переэтерификации отгоняется почти теоретическое количество этилового спирта, но выделения углекислого газа не происходит, и при разгонке остатка в вакууме удается выделить ацетоуксусный эфир диметилвинилкарбинола. Последний при 160—170° подвергается пиролизу с образованием метилгептенона и углекислоты, чем и доказывается приведенный выше механизм этой реакции. Применение металлического натрия или других добавок в этой реакции не является целесообразным (4).

Мы детально исследовали также пиролиз чистого ацетоацетата диметилвинилкарбинола, легко получаемого с выходом 90% действием дикетена на диметилвинилкарбинол в присутствии небольших количеств пиридина:

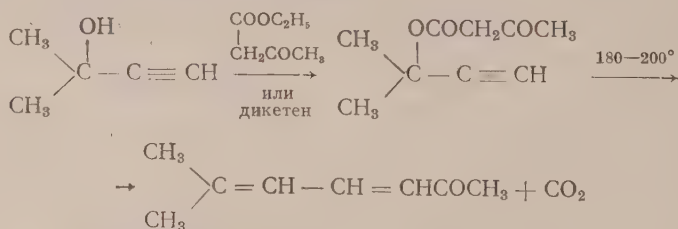


Наиболее гладко пиролиз ацетоацетата диметилвинилкарбинола проходит без всяких добавок при температуре 145—160°, и при этом образуется метилгептенон с выходом 65—70%. Весь этот процесс можно также осуществлять в одну операцию без выделения в чистом виде ацетоуксусного эфира диметилвинилкарбинола. Пиролиз последнего имеет также побочное направление; при котором образуются изопрен, ацетон и углекислый газ:



В некоторых случаях подобный распад ацетоацетатов третичных винил- и этинилкарбинолов становится главным направлением реакции, как это было установлено в нашей лаборатории на ряде других примеров.

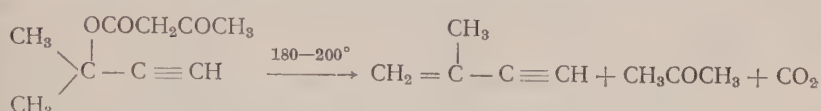
Мы подробно исследовали также методы получения метилгептадиенона как взаимодействием диметилэтинилкарбинола с ацетоуксусным эфиром, так и путем пиролиза чистого ацетоацетата диметилэтинилкарбинола, получаемого с выходом 90% действием на диметилэтинилкарбинол дикетена в присутствии триэтиламина:



Ниже 160° никакого взаимодействия между диметилэтинилкарбинолом и ацетоуксусным эфиром не происходит (возвращаются исходные продукты); эту реакцию необходимо проводить при температуре 170—180°, однако выход метилгептадиенона при этом получается всего лишь около 25%.

Пиролиз чистого ацетоацетата диметилэтинилкарбинола в жидкой фазе наиболее гладко проходит без всяких добавок при температуре 180—200°.

таким путем удается получать метилгептадиенон с выходом 55%. В газовой фазе (пирексовая трубка) этот пиролиз проходит с заметной скоростью лишь при температуре 250—300°, и метилгептадиенон при этом получается незначительным выходом (15—20%), в том числе и в случае применения вакуума. Введение инертных разбавителей и добавок различных кислот, металлов и окислов металлов (фосфорная и борная кислоты, α -нафталинсульфокислота, ацетат меди, Cr_2O_3 , Cu_2Cl_2 , Hg_2Cl_2 , AlCl_3 и др.) не дало благоприятных результатов, а в ряде случаев привело к полному осмолению вещества (ацетат меди, борная кислота, Cu_2Cl_2). Пиролиз ацетоацетата дитилэтинилкарбинола также сопровождается побочными процессами: образованием изопропенилацетилена и ацетона:



Экспериментальная часть

Получение метилгептенона. а) В 200 г диметилвинилкарбинола при охлаждении ледяной водой (0°) пропустили в течение трех часов 193 газообразного бромистого водорода (избыток 3%). Смесь стояла часа при комнатной температуре, образовавшийся водный слой (40 мл) отделен, бромид промыт раствором бикарбоната натрия и высушен прокаленным сульфатом магния. Получено 323 г пренилбромида, который без перегонки был добавлен (в течение часа) к натрацетоуксусному эфиру, приготовленному из 55 г металлического натрия и 380 г ацетоуксусного эфира в 650 мл абс. спирта. Реакционная смесь перемешивалась 5 час. при температуре 5—20°, затем была оставлена на ночь, а на следующий день снова перемешивалась 4 часа при 60°. Выделившийся осадок бромистого натрия (213 г) отфильтрован, спирт отогнан в слабом вакууме, к остатку добавлено 1100 мл 10% раствора едкого натра, и смесь перемешивалась 4 часа при 60—65°. После подкисления соляной кислотой до кислой реакции на конго, продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором бикарбоната, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме на колонке в 5 т. т. Получено 219 г (75%) метилгептенона с т. кип. 75,5—76°/25 мм, n_D^{20} 1,4404. Семикарбазон его плавился при 135,5—136°, 2,4-динитрофенилгидразон при 85,5—86° (из водного спирта).

б) В 86 г диметилвинилкарбинола пропущено при 0° в течение 4 час. 9,5 г газообразного хлористого водорода (избыток 8%). После двухчасовой выдержки при комнатной температуре водный слой (2 мл) отделен, пренилхлорид промыт насыщенным раствором бикарбоната, высушен сульфатом магния и без перегонки добавлен по каплям (в течение 2 час.) к раствору натрацетоуксусного эфира, приготовленному из 34 г металлического натрия и 190 мл ацетоуксусного эфира в 300 мл абс. метанола. Смесь перемешивалась 3 часа при температуре 30—40°. На другой день осадок хлористого натрия отфильтрован, метанол отогнан, к остатку добавлено 100 мл 10% раствора едкого натра, — реакционная смесь перемешивалась 4 часа при 60—70°. После подкисления соляной кислотой продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором бикарбоната, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 76,3 г (60%) метилгептенона с т. кип. 56—57°/9 мм, n_D^{20} 1,4403.

в) В колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и конической высотой 120 см, поместили 25 мл вазелинового масла и при температуре 210° (в масле) медленно, в течение 6 час., прибавляли смесь 43 г (0,5 моля) диметилвинилкарбинола и 72 г (0,55 моля) ацетоуксусного эфира, так чтобы температура реакционной смеси поддер-

живалась не ниже 160—165°. Затем нагревание при 160—180° продолжалось еще 3 часа до прекращения выделения газа. Всего в опыте выделилось 9 л газа (содержит по анализу около 90% углекислоты и 10% изопрена) и отогналось 25 г дистиллата с т. кип. до 78° (этиловый спирт с примесью ацетона). При разгонке остатка в вакууме выделено 38 г (60%) метилгептенона с т. кип. 61—62/10 мм, n_D^{20} 1,4412, $\lambda_{\text{макс}}$ 243 мμ (в спирте), $lg \epsilon$ 2,54; семикарбазон плавился при 136—137° (из спирта).

г) К 17,2 г диметилвинилкарбинола (0,2 моля) добавили 1 мл сухого пиридина и по каплям прибавили 21 г 83% дикетена (0,25 моля) так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 60°. После окончания экзотермической реакции смесь нагревали при 70° в течение 15 мин. Разгонкой выделено 31,4 г (92%) ацетоацетата диметилвинилкарбинола с т. кип. 86—88°/10 мм, n_D^{20} 1,4410

Найдено %: С 63,16; 63,53; Н 8,19; 8,34
C₉H₁₄O₃ Вычислено %: С 63,51; Н 8,29

При действии дикетена на диметилвинилкарбинол в присутствии металлического натрия, как описано в одном из недавних патентов (2), был получен ацетоацетат с выходом лишь 60%.

30 г ацетоацетата диметилвинилкарбинола нагревались в атмосфере азота при 145—160° в течение 2 час. до прекращения выделения газа. Собрано углекислого газа 2950 мл (75% теории). При разгонке остатка в вакууме получено 13,6 г (62%) метилгептенона с т. кип. 56—58°/9 мм, n_D^{20} 1,4414.

Получение метилгептадиенона. К 84 г диметилэтинилкарбинола добавлено 2 мл триэтиламина и по каплям внесено 94 г 85% дикетена. Температура реакционной смеси при этом поддерживалась не выше 50°, затем смесь нагревалась 30 мин. при 60°. При разгонке в вакууме получено 152 г (90%) ацетоацетата диметилэтинилкарбинола с т. кип. 85—86°/10 мм, n_D^{20} 1,4400. 84 г полученного ацетоацетата диметилэтинилкарбинола нагревались в атмосфере азота при температуре 190—200° в течение 2 час. до прекращения выделения газа. Собрано 8 л углекислоты (72% теории). При разгонке остатка в вакууме получено 34 г (55%) метилгептадиенона с т. кип. 77—79°/8 мм, n_D^{20} 1,5300. Семикарбазон его плавится при 175—176° (из спирта).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. F. Arens, D. A. van Dorp, Rec. trav. chim., 67, 973 (1948). ² W. Kimmel, Ам. пат. 2 638 484; Chem. Abstr., 48, 2763 (1954). ³ И. Н. Назаров, И. Н. Азербайев, ЖОХ, 18, 414 (1948). ⁴ M. F. Carr o l, J. Chem. Soc., 1940, 704; J. Dreux, J. Colonge, Bull. Soc. Chim. France, 1312 (1955). ⁵ R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1954, 827.

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА и С. С. ЧУРАНОВ

ФЕРРОЦЕНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Ферроценсульфокислоты были получены нами ⁽¹⁾ по методу А. П. Тентьева ⁽²⁾ действием пиридинсульфотриоксида на ферроцен.

Одновременно с нами ферроценсульфокислоты были получены Уэйн-йром ⁽³⁾ при взаимодействии ферроцена с серной кислотой в уксусном ангидриде и выделены только в виде аммонийных солей.

В настоящей работе описано сульфирование ферроцена пиридинсульфотриоксидом и диоксансульфотриоксидом, выделение свободной моно- и дисульфокислоты ферроцена, некоторых их солей, метиловых эфиров и хлорангидрида ферроценмоноссульфокислоты.

При нагревании ферроцена с пиридинсульфотриоксидом в дихлорэтано запаянной трубке в течение 4 час. получается ферроценмоноссульфокислота с выходом 84%, считая на вступивший в реакцию ферроцен; 22% ферроцена выделяется без изменения. При более длительном нагревании ферроцена с большим количеством пиридинсульфотриоксида получается ферроцендисульфокислота с выходом 41% наряду с небольшим количеством моноссульфокислоты. Без изменения выделяется лишь около 7% ферроцена. Сульфокислоты выделены при этом в виде бариевых или свинцовых солей.

Свободная ферроценмоноссульфокислота получена с количественным выходом при обработке свинцовой соли сероводородом, а также при сульфировании ферроцена диоксансульфотриоксидом при комнатной температуре; выход 62%, считая на вступивший в реакцию ферроцен; без изменения возвращается 54% ферроцена.

Свободная ферроцендисульфокислота получена при сульфировании диоксансульфотриоксидом в дихлорэтано, при этом дисульфокислота выделяется в виде комплекса с диоксаном. Выход 85%. При сульфировании ферроцена серной кислотой в уксусном ангидриде ⁽³⁾ также выделена свободная дисульфокислота, кристаллизующаяся с 4 молекулами воды. Выход 51% от теоретического. Потенциометрическое титрование дает кривую, типичную для одноосновной кислоты, что означает близость первой и второй констант и, следовательно, малое влияние сульфогрупп друг на друга. Это является доводом в пользу расположения сульфогрупп в разных ядрах ферроценовой молекулы.

Для обеих сульфокислот получены S-бензилтиурониевые соли и соли некоторыми аминами.

При действии диазометана синтезированы метиловые эфиры ферроценсульфокислот, растворимые в органических растворителях. Хлорангидрид моноссульфокислоты легко образуется с хорошим выходом при непродолжительном нагревании монокислоты или ее свинцовой соли с избытком PCl_3 .

Ферроценсульфокислоты в отличие от ароматических сульфокислот менее гигроскопичны и легче выделяются в свободном виде. Следует отметить довольно слабую для сульфокислот растворимость в воде ферроценмоноссульфокислоты и легкость образования ее хлорангидрида при действии PCl_3 на свободную сульфокислоту, что не является типичным для ароматических сульфокислот.

Экспериментальная часть

Ферроценмоносulьфокислота

К раствору 58 г (0,312 моля) ферроцена в 250 мл сухого дихлорэтана при температуре 0—5° добавлялась постепенно суспензия 55 г (0,327 моля) диоксансульфотриоксида в 200 мл дихлорэтана. Смесь была оставлена на 30 мин. при 0—15° и на 1,5 часа при комнатной температуре, затем обработана холодной водой. Из дихлорэтанового раствора выделено 31,5 г (54,3%) непрореагировавшего ферроцена. Водный раствор упарен на водяной бане почти досуха. Полученный твердый остаток, представляющий собой ферроценмоносulьфокислоту, промыт 40 мл конц. HCl. Выход 13,5 г (62%, считая на вступивший в реакцию ферроцен). Ферроценмоносulьфокислота мало растворима в эфире, бензоле, ацетоне, диоксане, несколько лучше — в метиловом и этиловом спиртах, довольно слабо растворяется в холодной воде. Твердая сульфокислота содержит 2 молекулы кристаллизационной воды, как показывает элементарный анализ и определение эквивалентного веса потенциометрическим титрованием; при нагревании выше 200° разлагается.

Найдено %: С 39,56; 39,65; Н 4,38; 4,55; Fe 18,70; 18,50
 $C_{10}H_{14}O_5SFe$. Вычислено %: С 39,75; Н 4,68; Fe 18,49

Найдено экв. вес 303; 309; для $C_{10}H_{14}O_5SFe$ вычислено: экв. вес 302.

Свободная ферроценмоносulьфокислота получена также при обработке свинцовой соли сероводородом.

4 г свинцовой соли растворены в 150 мл воды; свинец осажден пропусканием сероводорода. Выпавший PbS отделен центрифугированием. Вода отогнана в вакууме в токе CO_2 . Ферроценмоносulьфокислота высушена в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выход 1,5 г (97% теории).

Ферроценмоносulьфокислота, выделенная из свинцовой соли и полученная при сульфировании ферроцена диоксансульфотриоксидом, дает один и тот же хлорангидрид.

Свинцовая соль. Реакционная смесь после сульфирования ферроцена диоксансульфотриоксидом (условия те же, что описаны в предыдущем опыте) была обработана при нагревании 70 г $PbCO_3$. Получено 45 г (80%, считая на вступивший в реакцию ферроцен) свинцовой соли ферроценмоносulьфокислоты, кристаллизующейся из горячей воды с $3H_2O$.

Найдено %: С 30,10; 30,28; Н 3,00; 3,05
 $C_{20}H_{26}O_9S_2Fe_2Pb$. Вычислено %: С 30,34; Н 3,06

Бариевая соль. Смесь 12 г (0,065 моля) ферроцена, 40 г (0,25 моля) пиридинсульфотриоксида и 20 мл сухого дихлорэтана нагревалась 4 часа в запаянной трубке на кипящей водяной бане. После обработки реакционной смеси водой и $BaCO_3$ выделено 2,7 г (22,4%) непрореагировавшего ферроцена и 15,6 г (84%, считая на вступивший в реакцию ферроцен) бариевой соли ферроценмоносulьфокислоты, которая нерастворима в органических растворителях, довольно трудно растворима в холодной воде и хорошо — в горячей; кристаллизуется из воды в виде кристаллогидрата с $3H_2O$.

Найдено %: С 33,28; 33,21; Н 3,44; 3,39
 $C_{20}H_{24}O_9S_2Fe_2Ba$. Вычислено %: С 33,16; Н 3,34

S-бензилтиурониевая соль получена при смешении эквимолекулярных количеств водных растворов бариевой соли ферроценмоносulьфокислоты и хлористого S-бензилтиурония, т. пл. 220—222° (из 50%-го спирта).

Найдено %: С 50,04; 49,91; Н 4,69; 4,70
 $C_{18}H_{20}O_8N_2S_2Fe$. Вычислено %: С 50,00; Н 4,66

Свободная ферроценмоносульфокислота образует с хлористым S-бен-
илтиурием соль, идентичную полученной из бариевой соли.

Соли с аминами. С ароматическими и с жирными аминами
ферроценмоносульфокислота легко дает соли, хорошо растворимые в воде
и разлагающиеся на воздухе. Прекрасно образуется соль с диэтиламином
при добавлении к сульфокислоте избытка амина, т. пл. 118—120°.

Найдено %: C 49,45; 49,52; H 6,30; 6,21; Fe 16,67; 16,60; N 4,61 4,91
 $C_{14}H_{21}O_3NSFe$. Вычислено %: C 49,56; H 6,24; Fe 16,46; N 4,13

Метилловый эфир. Суспензия 3 г ферроценмоносульфокислоты
в 20 мл эфира обработана эфирным раствором диазометана, полученным
из 10,3 г нитрозометилмочевины. Выход 2 г (72% теории), т. пл. 52—54°
из эфира при охлаждении до 0°).

Найдено %: C 47,48; 47,39; H 4,46; 4,38; Fe 20,06; 20,05
 $C_{11}H_{12}O_3SFe$. Вычислено %: C 47,16; H 4,32; Fe 19,93

Хлорангидрид. 3 г ферроценмоносульфокислоты добавлено
небольшими порциями к 30 мл PCl_3 . Смесь нагрета 30 мин. на водяной бане.
Полученный раствор отфильтрован от небольшого нерастворившегося
остатка, который обработан еще раз 10 мл PCl_3 . Растворы объединены,
и часть PCl_3 (25 мл) отогнана. При охлаждении выпало 0,7 г темно-оран-
жевых кристаллов хлорангидрида. К раствору осторожно добавлено 25 мл
холодной воды, выделилось еще 1,05 г хлорангидрида. Общий выход 1,75 г
(62% теории).

Хлорангидрид хорошо растворяется в органических растворителях,
медленно гидролизуетсЯ при стоянии на воздухе с образованием исходной
сульфокислоты, т. пл. 72—73° в открытом капилляре и 77—78° в запаян-
ном (из смеси гексана с бензолом 5 : 1).

Найдено %: C 41,89; 41,68; H 3,47; 3,60; Fe 19,70; 19,61
 $C_{10}H_9O_2SClFe$. Вычислено %: C 42,21; H 3,19; Fe 19,63

Хлорангидрид получен также с хорошим выходом при аналогичной
обработке свинцовой соли ферроценмоносульфокислоты.

Ферроцендисульфокислота

К суспензии 10,7 г (0,0575 моля) ферроцена в 10 мл дихлорэтана при-
бавлена суспензия 29 г (0,172 моля) диоксансульфотриоксида в 50 мл ди-
хлорэтана при температуре —20—30°. Смесь оставлена на ночь при комнат-
ной температуре. Выпавшая в осадок чистая ферроцендисульфокислота
отфильтрована, промыта диоксаном и дихлорэтаном, высушена в вакуум-
эксикаторе в течение суток, содержит одну молекулу кристаллизационного
диоксана. Выход 21,1 г (85% теории).

Найдено %: C 38,26; 38,18; H 4,40; 4,42; Fe 13,12; 13,18
 $C_{14}H_{18}O_8S_2Fe$. Вычислено %: C 38,71; H 4,18; Fe 12,86

При стоянии в вакуум-эксикаторе ферроцендисульфокислота легко
теряет молекулу кристаллизационного диоксана, превращаясь в безвод-
ную дисульфокислоту, быстро поглощающую влагу на воздухе.

Свободная ферроцендисульфокислота выделена нами также при суль-
фировании ферроцена серной кислотой в уксусном ангидриде (3).

К раствору 9,3 г (0,05 моля) ферроцена в 150 мл уксусного ангидрида
добавлено постепенно 10 мл (0,188 моля) конц. серной кислоты при охлаж-
дении до 0, +5°. Смесь оставлена на 12 час. при 0°. Выпавшая ферроцен-
дисульфокислота отфильтрована, промыта небольшим количеством уксус-
ного ангидрида, затем тщательно промыта бензолом. Выход 10,8 г (51%
теории). Т. пл. 80—90°, перекристаллизовать не удается.

Ферроцендисульфокислота, полученная описанным выше способом, со-
держит 4 молекулы кристаллизационной воды, как показывает анализ

и определение эквивалентного веса потенциометрическим титрованием, при стоянии на воздухе тщательно отмытая кислота поглощает влагу довольно медленно.

Найдено %: С 29,23; 29,09; Н 4,58; 4,48 Fe 12,5; 12,1
 $C_{10}H_{18}O_{10}S_2Fe$. Вычислено %: С 28,72; Н 4,32; Fe 13,6

Более чистая ферроцендисульфокислота получается, если описанный выше продукт длительно экстрагировать бензолом в приборе Сокслета. После частичной отгонки бензола выпадают золотисто-желтые кристаллы, идентичные по свойствам с описанными выше, дающие один и тот же диметилловый эфир и по-прежнему содержащие 4 молекулы кристаллизационной воды *.

Найдено %: С 28,71; 28,59; Н 4,08; 4,29; Fe 13,31; 13,70
 $C_{10}H_{16}O_{10}S_2Fe$. Вычислено %: С 28,72; Н 4,32; Fe 13,36

Найдено экв. вес 203; 203; для $C_{10}H_{18}O_{10}S_2Fe$ вычислено экв. вес 209.

Бариевая соль. 10 г (0,054 моля) ферроцена, 40 г (0,25 моля) пиридинсульфотриоксида и 20 мл дихлорэтана нагревались в запаянной трубке на кипящей водяной бане в течение 8 час. После обработки реакционной смеси водой и $BaCO_3$ выделено 11,5 г (41%, считая на прореагировавший ферроцен) бариевой соли ферроцендисульфокислоты; без изменения вернулось 0,7 г (7%) ферроцена. Бариевая соль прекрасно растворяется в воде, осаждается из насыщенного водного раствора спиртом, освобождается от примеси бариевой соли монокислоты повторным переосаждением.

Найдено %: С 21,19; 21,22; Н 2,79; 2,74
 $C_{10}H_{16}O_{10}S_2FeBa$. Вычислено %: С 21,69; Н 2,91

С-бензилтиурониевая соль получена так же, как и для монокислоты, т. пл. 233—235° (из 50%-го спирта или из воды).

Найдено %: С 46,08; 46,22; Н 4,74; 4,71
 $C_{24}H_{30}O_6N_4S_4Fe$. Вычислено %: С 46,01; Н 4,46

Соли с аминами. Ферроцендисульфокислота с аминами легко образует соли при действии избытка амина. Соль с диметиланилином не плавится при нагревании до 250°**.

Найдено %: С 52,82; 52,65; Н 5,52; 5,61; Fe 10,50; 10,82
 $C_{26}H_{32}N_2S_2O_6Fe$. Вычислено %: С 53,09; Н 5,48; Fe 10,88

Диметилловый эфир. К смеси 0,65 г тетрагидрата ферроцендисульфокислоты в 20 мл эфира прибавлен при охлаждении льдом эфирный раствор диазومتана, приготовленного из 5,2 г нитрозометилмочевины. Выход 95% теории. Т. пл. 140—142°. Эфир почти не растворим в холодных метиловом и этиловом спиртах, в уксусной кислоте и в воде, мало растворим в эфире и бензоле, лучше — в ацетоне, пиридине, дихлорэтано и диоксане.

Найдено %: С 38,83; 38,72; Н 4,19; 4,18; Fe 15,01; 14,95
 $C_{12}H_{14}O_6S_2Fe$. Вычислено %: С 38,50; Н 3,77; Fe 14,93

Ферроцендисульфокислоты, полученные различными методами, дают один и тот же диметилловый эфир.

Поступило
12 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. N. Ness me ja n o w, Substitution im Ferrozen-Kern. Referatenband XIV Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Zurich, 1955, S. 193. ² А. П. Терентьев, Л. А. Казыцына, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 2, М.—Л., 1952, стр. 273. ³ V. Weinm a y r, J. Am. Chem. Soc., 77, 3009 (1955).

* Получена совместно с С. П. Губиным.

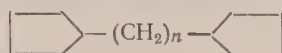
** Получена С. П. Губиным.

А. Ф. ПЛАТЭ и В. И. СТАНКО

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
ТЕТРАМЕТИЛЕН- И ПЕНТАМЕТИЛЕНДИМАГНИЙБРОМИДОВ
С Δ^2 -ЦИКЛОПЕНТЕНИЛХЛОРИДОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 28 II 1956)

В развитие наших исследований ⁽¹⁾ по получению углеводородов с двумя пятичленными циклами общей формулы



для получения 1,4-дициклопентилбутана и 1,5-дициклопентилпентана нами было изучено взаимодействие Δ^2 -циклопентенилхлорида с димагниевыми производными 1,4-дибромбутана и 1,5-дибромпентана. Согласно данным Брауна ⁽²⁾, в случае каждого из этих дибромидов образуется примерно 50% соответствующего димагнийпроизводного, наряду с димагниевыми производными продуктов конденсации этих дибромидов общей формулы $BrMg(CH_2)_nMgBr$, где $n = 8, 12$ или, соответственно, 10, 15, 20.

Оказалось, что главными продуктами реакции Δ^2 -циклопентенилхлорида с тетраметилен- и пентаметилендимагнийбромидом являются ожидаемые 1,4-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-бутан (47—51%) или, соответственно, 1,5-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-пентан (30%). Однако наряду с углеводородами с двумя пятичленными циклами в обоих случаях образовались также углеводороды с одним пятичленным циклом. Углеродный скелет этих углеводородов был доказан тем, что при их каталитическом гидрировании были получены, соответственно, *n*-бутилциклопентан и *n*-амилциклопентан, константы которых отвечали константам этих углеводородов, приведенным в литературе ⁽³⁾.

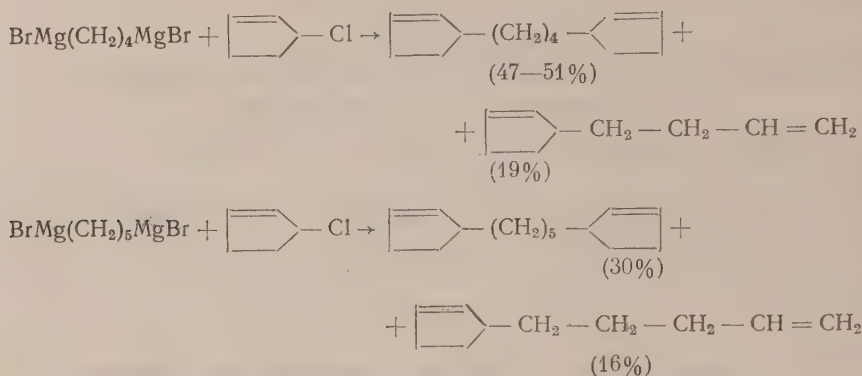
При количественном определении водорода, который присоединяется при гидрогенизации непредельного углеводорода с одним пятичленным циклом, полученного взаимодействием Δ^2 -циклопентенилхлорида с пентаметилендимагнийбромидом, было показано, что в молекуле имеются две двойные связи. Положение этих двойных связей может быть установлено на основании строения исходных веществ: одна связь, по-видимому, находится в пятичленном цикле в положении 2 по отношению к заместителю, вторая же двойная связь образовалась в результате отщепления одной молекулы галоидоводорода.

Образование олефинов в условиях реакции Гриньяра является характерным для вторичных и третичных галоидалкилов, однако эта побочная реакция наблюдалась и в случае первичных галоидалкилов. Так, например, Шпет ⁽⁴⁾ наблюдал образование этилена и октена при взаимодействии этилмагнийбромида с вторичным октилбромидом, образование амилена при взаимодействии изоамилмагнийбромида с изоамилбромидом, а также ряд других случаев образования олефинов в реакциях Гриньяра.

Эта двойная связь, по-видимому, должна быть в α -положении. Вряд ли здесь возможна изомеризация с перемещением двойной связи, поскольку

хорошо известно, что взаимодействие алкилмагниихалогенидов с хлористым или бромистым аллилом является одним из наиболее надежных методов получения α -олефинов без примеси изомеров с иным положением двойной связи (5). Таким образом полученным углеводородам с одним пятичленным циклом, по-видимому, можно приписать строение 1-(Δ^2 -циклопентенил)-бутена-3 и, соответственно, 1-(Δ^2 -циклопентенил)-пентена-4.

Следовательно, результаты реакций между Δ^2 -циклопентенилхлоридом и, соответственно, тетраметил- и пентаметилендимагниибромидом можно изобразить следующими схемами:



1,4-Дициклопентилбутан и 1,5-дициклопентилпентан, ранее неизвестные, были получены каталитической гидрогенизацией 1,4-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-бутана и, соответственно, 1,5-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-пентана.

Экспериментальная часть

Синтез 1,4-дициклопентилбутана. Δ^2 -Циклопентенилхлорид был получен присоединением хлористого водорода к циклопентадиену (6); он имел т. кип. 39—40°/45 мм и 36°/39 мм.

1,4-Дибромбутан был получен (7) при действии бромистого водорода на 1,4-бутандиол.

Из 216 г (1 моля) 1,4-дибромбутана и 49 г (2 г-атома) магния в присутствии 800 мл абс. эфира был получен реактив Гриньяра. К полученному комплексу при охлаждении льдом и солью при —5—0° было добавлено 193 г (1,9 моля) Δ^2 -циклопентенилхлорида в 200 мл абс. эфира и 5 г Cu_2Cl_2 . Масса размешивалась 2 часа при комнатной температуре и 3 часа при нагревании на водяной бане. После обычной обработки водой и разбавленной (5—10%) серной кислотой, эфирный слой был промыт водой, раствором соды, снова водой и высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток был перегнан в вакууме, причем было получено две фракции: с т. кип. 35—85°/7 мм (А) и с т. кип. 107—110°/7 мм (Б).

Из фракции А (35 г), после разгонки на колонке* было выделено 23 г 1-(Δ^2 -циклопентенил)-бутена-3 (выход 19% теории) со следующими константами: т. кип. 150,0°/749 мм; n_D^{20} 1,4492, d_4^{20} 0,8120; найдено MR_D 40,31; вычислено для C_9H_{14} 2F MR_D 40,62.

Для подтверждения углеродного скелета 1-(Δ^2 -циклопентенил)-бутена-3 10 г последнего было прогидрировано на холоду в растворе 15 мл спирта в присутствии скелетного никеля** при 75—80 атм. водорода. От-

* Как в этом, так и в последующих случаях применялись колонки эффективностью в 40—45 т. т. с медной насыпной насадкой.

** Применялся скелетный никель, полученный выщелачиванием на 50% Al из его сплава с Ni (1:4).

вытесненный от спирта и высушенный над хлористым кальцием углеводород был очищен с помощью хроматографической адсорбции над 6 г силикагеля. После разгонки на колонке был получен *n*-бутилциклопентан со следующими константами: т. кип. 155,5°/750 мм; n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 0,7836; лит. данные (8): т. кип. 155,56°/760 мм; n_D^{20} 1,4316; d_4^{20} 0,7846.

Фракция Б, выделенная из продуктов взаимодействия Δ^2 -циклопентенилхлорида с тетраметиленидмагнийбромидом в количестве 99 г, была перегнана на колонке, и было выделено 88 г 1,4-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-бутана (выход 51% теории)* со следующими свойствами: т. кип. 20,5°/7,5—8 мм; n_D^{20} 1,4838; d_4^{20} 0,8849; найдено MR_D 61,46; вычислено для $C_{14}H_{22}$ 2F MR_D 61,52.

88 г 1,4-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-бутана было прогидрировано на холоду в растворе 60 мл ацетона в присутствии 15 г скелетного никеля при давлении 75—80 атм. Ацетон был отмыт водой, углеводород высушен хлористым кальцием, подвергнут хроматографической адсорбции на 100 г силикагеля и разогнан на колонке. После повторной хроматографической адсорбции, полученный 1,4-дициклопентилбутан имел следующие константы: т. кип. 108°/2,5—3 мм; n_D^{20} 1,46727; d_4^{20} 0,8606; найдено MR_D 62,56; вычислено для $C_{14}H_{26}$ MR_D 62,48.

Найдено %: С 86,75; 86,85; Н 13,34; 13,45
 $C_{14}H_{26}$. Вычислено %: С 86,60; Н 13,40

Синтез 1,5-дициклопентилпентана. 1,5-Дибромпентан был получен из 240 г бензоилпиперидина (8), который был, в свою очередь, синтезирован бензоилированием пиперидина (9). Поскольку при этом синтезе наряду с 1,5-дибромпентаном образуется бензонитрил, наличие которого даже в количестве около 1% препятствует взаимодействию с магнием 1,5-дибромпентана (2), последний был подвергнут разгонке в вакууме с применением колонки со стеклянной насадкой эффективностью в 15 т. т. Из 140 г сырого 1,5-дибромпентана было получено 102 г продукта со следующими свойствами: т. кип. 112°/25 мм; n_D^{20} 1,5139; d_4^{20} 1,6985; лит. данные (10): т. кип. 95,5°/10 мм; n_D^{20} 1,5136; d_4^{20} 1,6995.

Реакция получения 1,5-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-пентана проводилась так, как описано при синтезе 1,4-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-бутана, из 102 г (0,45 мол.) 1,5-дибромпентана, 24,5 г (1 г-атом) магния и 91 г (0,9 моля) Δ^2 -циклопентенилхлорида, без добавки Si_2Cl_2 . После отгонки эфира продукт реакции был разделен на две фракции: с т. кип. 84—142°/25 мм (А) и с т. кип. 142—164°/20—25 мм (Б).

Фракция А (22 г) была перегнана на колонке, причем было получено 11 г 1-(Δ^2 -циклопентенил)-пентена-4 (выход 16% теории), со следующими константами: т. кип. 173,0°/745 мм; n_D^{20} 1,4561; d_4^{20} 0,8186; найдено MR_D 45,16; вычислено для $C_{10}H_{16}$ 2F MR_D 45,24.

Для подтверждения того, что в 1-(Δ^2 -циклопентенил)-пентене-4 действительно имеются две двойные связи, 1,104 г углеводорода было прогидрировано на холоду в присутствии 0,1 г платиновой черни. При этом поглотилось 399 мл водорода при 744 мм и 19° или 362 мл при нормальных условиях. Теоретически необходимое количество водорода для насыщения двух двойных связей 364 мл.

Для подтверждения углеродного скелета этого углеводорода другая порция 1-(Δ^2 -циклопентенил)-пентена-4 (6 г) была прогидрирована на холоду в растворе 25 мл спирта в присутствии 5 г скелетного никеля при давлении 75—80 атм. Выделенный углеводород был подвергнут хроматографической адсорбции на 5 г силикагеля, после чего 5 г его было

* Без применения Si_2Cl_2 выход 1,4-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-бутана составил 47%.

перегнано на колонке. При этом было выделено 3 г *n*-амилциклопентана со следующими свойствами: т. кип. 179,0°/749 мм; n_D^{20} 1,4360; d_4^{20} 0,7921. Лит. данные (3): т. кип. 180°/760 мм; n_D^{20} 1,4358; d_4^{20} 0,7912.

Фракция Б в количестве 45 г также была разогнана на колонке. При этом было получено 27 г 1,5-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-пентана (выход 30% теории) со следующими свойствами: т. кип. 151,5°/12 мм; n_D^{20} 1,4849; d_4^{20} 0,8920; найдено MR_D 65,63; вычислено для $C_{15}H_{24}2F$ MR_D 65,93.

27 г 1,5-ди-(Δ^2 -циклопентенил)-пентана было прогидрировано на холоду в присутствии 15 г скелетного никеля в растворе 50 мл ацетона при давлении 75—80 атм. Полученный 1,5-дициклопентилпентан был подвергнут очистке аналогично 1,4-дициклопентилбутану, причем был получен препарат со следующими константами: т. кип. 154,0—154,5°/12—12,5 мм; n_D^{20} 1,46816; d_4^{20} 0,8604; найдено MR_D 67,18; вычислено для $C_{15}H_{28}$ MR_D 67,07.

Анализ:

Найдено %: С 86,35; 86,21; Н 13,51; 13,52
 $C_{15}H_{28}$. Вычислено %: С 86,54; Н 13,46

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Платэ, В. И. Станко, ДАН, 113, № 3 (1957) ² J. v. Braun, W. Sobieski, Ber., 44, 1918 (1911). ³ F. D. Rossini, K. S. Pitzer et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953. ⁴ E. Späth, Monatsh. f. Chem., 34, 1965 (1913). ⁵ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ и др., ЖОХ, 17, 1503 (1947). ⁶ Синтезы органических препаратов, ИЛ, Сборн. 4, 1953, стр. 565. ⁷ C. D. Nenitzescu, I. Nescoiu, J. Am. Chem. Soc., 72, 3485 (1950). ⁸ Синтезы органических препаратов, ИЛ, Сборн. 1, 1949, стр. 124. ⁹ Там же, стр. 94. ¹⁰ J. D. A. Johnson, J. Chem. Soc., 1933, 1531.

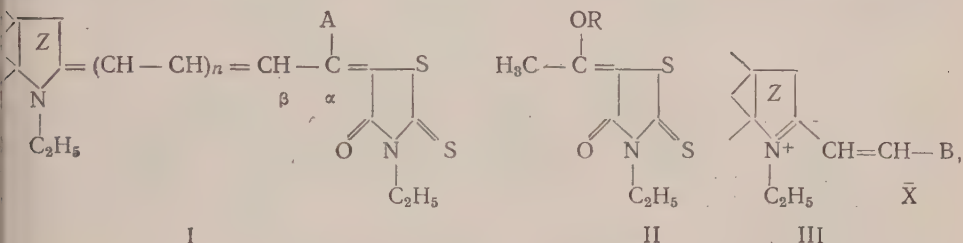
З. П. СЫТНИК, Л. Д. ЖИЛИНА и Э. Б. ЛИФШИЦ

О МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 12 I 1957)

Из замещенных в цепи мероцианиновых красителей (1^{-4}) достаточно исследованы только диметинмероцианины — производные роданина с алкильной или фенильной группой в полиметиновом хромсфоре (1^{4a}).

В связи с этим представляло интерес изучить методы синтеза и свойства ди- и тетраметинмероцианинов, содержащих в α -положении электроположительный заместитель, например алкокси-, amino- или замещенную миногруппу (I).



где Z = гетероциклический остаток; A = OR, NH_2 , NHR' , NC_5H_{10} или $\text{NR}'\text{COCH}_3$; R = CH_3 или C_2H_5 ; R' = H, алкильная, бензильная или фенильная группа; B = OCH_3 , SCH_3 или $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCOCH}_3$; n = 0 или 1; $\bar{\text{X}}$ = кислотный остаток.

Взаимодействием 3-этил-5-(α -этоксипропилиден)-роданина (5) (II, R = C_2H_5) с этил-*n*-толуисульфонатом 2-этилмеркаптобензтиазола в спиртовой среде в присутствии триэтиламина при обычной температуре был получен α -этоксидиметинмероцианин (I, A = OC_2H_5 , n = 0, Z = остаток бензтиазола; ярко-красные иглы с т. пл. 154°).

Найдено %: N 7,09; 7,06

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_3$. Вычислено %: N 7,13 (ср. (2^a)).

Аналогично были синтезированы α -этоксизамещенные диметинмероцианины с остатками 6,7-тетраметилбензтиазола, бензселеназола, хинолина (2), бензоксазола и тиазолина; в случае производных бензоксазола и тиазолина реакция проводилась в среде уксусного ангидрида в присутствии триэтиламина при нагревании.

Далее конденсацией 3-этил-5-(α -этоксипропилиден)-роданина (II, R = C_2H_5) с четвертичными солями винильных производных гетероциклических оснований, содержащих легко отщепляющуюся группу III, в растворе этилового спирта или уксусного ангидрида в присутствии триэтиламина нам удалось получить α -этокситетраметинмероцианины (I, A = OC_2H_5 , n = 1) с остатками бензтиазола (темно-синие блестящие иглы с т. пл. 160°).

Найдено %: N 6,51

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_3$. Вычислено %: N 6,69, (1^b),

также бензселеназола и 3,3-диметилиндолина.

Можно было ожидать, что в этих красителях ($I, A=OR$) алкоксигруппа, так же как и в 3-этил-5-(α -этоксизетилиден)-роданине (⁽⁵⁾, ср. также (⁶⁻⁸)), будет обладать значительной подвижностью и, в частности, способностью к обмену на остаток амина, что дало бы нам возможность перейти от этих соединений к ранее не описанным α -аминозамещенным мероцианинам.

Действительно, при нагревании в течение 1 часа α -этокси- или α -метоксидиметинмероцианина — производного бензтиазола с избытком этиламина (30 молей на моль красителя) в спиртовом растворе, окраска последнего резко повышалась. В обоих случаях были выделены с хорошим выходом идентичные по свойствам красители, элементарный состав которых указывает, что они представляют собой мероцианин с этиламиногруппой в α -положении (светло-желтые иглы с т. пл. 167°).

Найдено %: N 10,52
 $C_{18}H_{21}ON_3S_3$. Вычислено %: N 10,70

Точно так же протекала реакция, с метил-, *n*-бутил-, *n*-нонил-, *n*-додецил- и бензиламинами.

Совершенно аналогично (при действии этиламина на соответствующие α -этоксимероцианины) были синтезированы α -этиламинозамещенные диметинмероцианины с остатками 6,7-тетраметилбензтиазола, бензселеназола, хинолина (2) и тиазолина, а также тетраметинмероцианин ($I, A = NHC_2H_5, n=1$) — производный бензтиазола (темно-красные иглы с т. пл. 146°).

Найдено %: N 9,84
 $C_{20}H_{23}ON_3S_3$. Вычислено %: N 10,06.

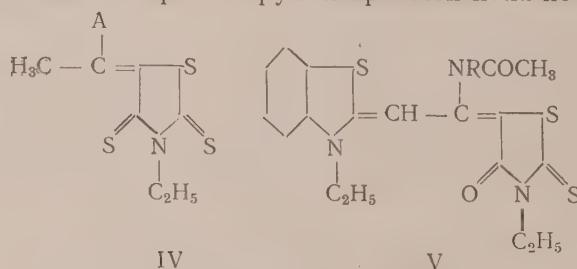
Обмен этокси- или метоксигруппы в мероцианинах строения $I (A = OR)$ происходит и при обычной температуре, однако реакция протекает значительно медленнее. В этих условиях взаимодействием в течение 15 дней α -этоксимероцианина производного бензтиазола с аммиаком в спиртовом растворе нам удалось получить α -аминозамещенный краситель ($I, A = NH_2, n=0$; оранжевые призмы с т. пл. 227°).

Найдено %: N 11,57
 $C_{16}H_{17}ON_3S_3$. Вычислено %: N 11,56

Нагревание в этом случае ведет к ряду побочных процессов.

Совсем иначе протекает реакция α -этоксидиметинмероцианина — производного бензтиазола с анилином и со вторичными аминами. При нагревании его с 30 мол. пиперидина без растворителя при 100° или в кипящем этиловом спирте образуются лишь следы α -*N*-пиперидилзамещенного красителя и основным продуктом реакции является желтое вещество (т. пл. 198°, максимум поглощения при λ 441 м μ), которое, в отличие от мероцианинов, прочно адсорбируется на окиси алюминия и трудно растворяется в неполярных растворителях. Краситель с остатком пиперидина в α -положении был получен с небольшим выходом нагреванием при 100° α -метилмеркаптодиметинмероцианина с пиперидином.

С анилином и диэтиламином в указанных выше условиях замещение как этокси-, так и метилмеркаптогруппы провести пока не удалось.



где $A = NH_2, NHCH_3, NHC_2H_5, NHC_6H_5$ или NC_5H_{10} ; $R = H, C_2H_5$ или C_6H_5

Между тем оказалось, что 3-этил-5-(α -этоксипропенил)-роданин (II, $=C_2H_5$) реагирует с анилином и пиперидином так же легко, как и с диамином и первичными алифатическими аминами (например, с метил- или этиламино) (^{5a}) с образованием аминозамещенных этилиденроданинов (IV). Как и в четвертичных солях β -алкоксипропенильных производных гетероциклических оснований (⁶), замена этоксигруппы в α -этоксипропенил-роданине (II, $R=C_2H_5$) на остаток алифатического амина приводит к резкому понижению реакционной способности метильной группы в этих соединениях. Однако это явление в заметной степени компенсируется в случае 3-этил-5-(α -фениламиноэтилиден)-роданина (IV, $A=NHC_6H_5$). Конденсацией последнего с этил-*n*-толуолсульфонатом 2-этилмеркаптобензтиазола удалось получить α -фениламинодиметилмероцианин с остатком бензтиазола ($n=0$, $A=NHC_6H_5$).

Как и следовало ожидать, ацетилирование аминогруппы в соединениях IV приводит к заметному повышению подвижности атомов водорода метильной группы. Так, при нагревании 3-этил-5-(α -аминоэтилиден)-роданина (IV, $A=NH_2$) с этил-*n*-толуолсульфонатом 2-этилмеркаптобензтиазола в смеси пиридина и уксусного ангидрида в присутствии триэтиламина образуется диметилмероцианин, содержащий в α -положении диметиламиногруппу (V, $R=H$; темно-красные кристаллы с т. пл. 236°).

Найдено %: N 10,31
 $C_{18}H_{19}O_2N_3S_2$. Вычислено %: N 10,36

Аналогично, исходя из соответствующих этилиденроданинов (IV, $A=NHC_2H_5$ или NHC_6H_5), были синтезированы α -этилацетиламино- и α -фенилацетиламиномероцианины (V, $R=C_2H_5$ или C_6H_5). Далее было показано, что красители строения V могут быть также получены ацетилированием соответствующих α -амино-, α -этиламино- и α -фениламиномероцианинов.

Максимумы поглощения синтезированных ди- и тетраметилмероцианинов (I) с остатком бензтиазола, а также некоторых других красителей этой группы приведены в табл. 1 (в C_2H_5OH).

Как уже отмечалось ранее (¹), вступление в α -положение полиметильной цепи слабо электроположительной этильной группы вызывает сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область. По мере повышения электронодонорного характера заместителя (A) наблюдается, как видно из табл. 1, гипсохромный сдвиг, особо резко выраженный у алкиламинозамещенных (69—73 м μ); величина этого сдвига заметно больше у тетраметилмероцианина ($n=1$, 87 м μ).

Аналогичное изменение положения максимума поглощения при введении алкокси- и этиламиногруппы происходит и у мероцианинов с остатками 6,7-тетраметилбензтиазола, бензселеназола, хинолина (2) и тиазолина.

Повышение окраски при вступлении в α -положение мероцианинов сильно электроположительных заместителей объясняется, по-видимому, электронными сдвигами от этих групп к карбонильному кислороду роданинового остатка. Образование при этом нового положительно заряженного центра и, как следствие этого, уменьшение равномерности распределения электрон-

Таблица 1

A	$\lambda_{\text{макс}}$ в м μ	Сдвиг максим. поглощ. в м μ
$n=0$		
H	524(1)	—
C_2H_5	536(1)	+ 12
CH_3O	519	— 5
C_2H_5O	521	— 3
NH_2	467	— 57
CH_3NH	452	— 72
C_2H_5NH	454	— 70
<i>n</i> - C_4H_9NH	453	— 71
<i>n</i> - $C_9H_{19}NH$	451	— 73
<i>n</i> - $C_{12}H_{25}NH$	452	— 72
$C_6H_5CH_2NH$	455	— 69
C_6H_5NH	499	— 25
$C_6H_{10}N$	471	— 51
$NHCOCH_3$	542	+ 18
$C_2H_5NCOCH_3$	541	+ 17
$C_6H_5NCOCH_3$	545	+ 21
$n=1$		
H	607(9)	—
CH_3O	607	0
C_2H_5O	607	0
C_2H_5NH	520	— 87

ной плотности в основной хромофорной системе приводит, как и в случае тиакарбоцианиновых⁽⁸⁾ и трифенилметановых⁽¹⁰⁾ красителей, к повышению окраски.

В соответствии с этим, ацетилирование аминогруппы влечет за собой резкий батохромный сдвиг максимума поглощения красителей (см. табл. 1); ацетильная группа, оттягивая на себя электроны от атома азота аминогруппы, тем самым уменьшает электронное смещение от этого заместителя к карбонильному кислороду роданинового остатка.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
10 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Дейчмейстер, З. П. Сытник, И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, ЖОХ, **24**, 898 (1954). ² а) A. van Dormael, Ind. Chim. Belg., **17**, 665 (1952); б) A. van Dormael, J. Nys, Bull. Soc. Chim. Belg., **62**, 199 (1953); **57**, 355 (1948). ³ Р. Bruylants, A. van Dormael, Rec. trav. Chim., **69**, 321 (1950). ⁴ Брит. пат. 485110, 487051, 624027; 519895; брит. пат. 466097, 606141; франц. пат. 881041, 879306; ам. пат. 2493747, 2493748, 2494031, 2478366, 2519001. ⁵ а) Е. В. Кнотт, J. Chem. Soc., 1954, 1482; б) герм. пат., 857886. ⁶ Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, А. Ф. Вомпе, Б. С. Портная, ДАН, **88**, 281 (1953). ⁷ А. Ф. Вомпе, Н. Ф. Турицына, И. И. Левков, ДАН, **65**, 839 (1949). ⁸ Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, Б. С. Портная, Э. Б. Лифшиц, ДАН, **84**, 733 (1952). ⁹ М. В. Дейчмейстер, И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, ЖОХ, **23**, 1529 (1953). ¹⁰ G. N. Lewis, M. Calvin, Chem. Rev., **25**, 273 (1939). ¹¹ Е. В. Кнотт, J. Chem. Soc., 1954, 1490.

Р. М. ФЛИД и В. А. МИРОНОВ

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРОБРОМИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ РТУТИ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 14 XII 1956)

Вопросам изучения жидкофазного каталитического взаимодействия ацетилена с галоидоводородами в присутствии солей ртути посвящено весьма ограниченное число работ (^{1,2}). Как правило, изучение этих процессов проводилось в нестационарных условиях.

Гидробромирование ацетилена в присутствии солей ртути изучалось только в паровой фазе. Имеются указания, что кроме бромистого винила образуются различные изомеры дибромэтана или их смесь (³), тогда как для реакций гидрохлорирования и гидройодирования в аналогичных условиях из дигалоидопроизводных идентифицировались только асимметричные продукты. В связи с возможностью получения обоих изомеров дибромэтана эти реакции жидкофазного гидробромирования мы считали интересным детальное изучение этой реакции.

Исследования проводились на установке, обеспечивающей непрерывную подачу смеси точно дозированных объемов, тщательно очищенных от примесей ацетилена и бромистого водорода через шотт-фильтр в реактор, заполненный контактным раствором. Последний представлял собой раствор металлической ртути в бромистоводородной кислоте, концентрация которой соответствовала пределу насыщения при температуре эксперимента*.

Из паро-газовой смеси, выходящей из реактора, дибромэтан и бромистый винил конденсировались последовательно в водяном холодильнике ловушках, охлаждаемых сухим льдом с ацетоном. Непрореагировавший бромистый водород поглощался известным избытком титрованной щелочи; возвратный ацетилен собирался в специальном вакуумном газометре.

Все опыты были проведены при температуре $100 \pm 0,5^\circ$ и вакууме $90-100$ мм рт. ст., что обеспечивало полное удаление продуктов реакции из контактного раствора при ведении процесса в стационарных условиях. Объем контактного раствора для всех опытов был равен 175 мл.

Разгонка промытых раствором соды и водой высококипящих конденсатов всех циклов опытов гидробромирования ацетилена подтвердила образование при указанном процессе, кроме бромистого винила, чистого 1,1-дибромэтана (т. кип. $107-108,5^\circ$, $n_D^{19} = 1,5126$).

А. Влияние соотношения реагентов на степень конверсии ацетилена. В данном цикле опытов был использован контактный раствор с концентрацией HgBr_2 200 г/100; молярные соотношения $\text{HBr} : \text{C}_2\text{H}_2$ варьировали в пределах $0,5 \div 4$ при постоянной суммарной объемной скорости реагентов $5,82 \pm 0,18$ мл/час, что соответствует времени контактирования (τ) $37,25 \pm 1,1$ сек.

Обнаружено, что как общая степень конверсии ацетилена, так и выход динитрильбромидов и этилидендибромидов не зависят от соотношения реагентов в указанных выше пределах. Полученная зависимость позволяет с полной

* Ввиду некоторого изменения концентрации HBr в контактном растворе после растворения HgBr_2 при нагревании до температуры эксперимента, в дальнейшем изложении для характеристики состава контактного раствора используется количество мм HgBr_2 , приходящееся на 100 г H_2O (г/100).

очевидностью констатировать нулевой кинетический порядок реакции по бромистому водороду.

Б. Влияние времени контактирования на скорость гидробромирования ацетилена. Опыты были

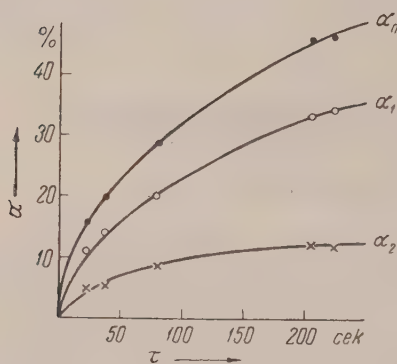


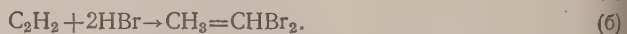
Рис. 1

проведены с контактным раствором указанного выше состава при постоянном соотношении $\text{HBr} : \text{C}_2\text{H}_2 \approx 1 : 1$. Суммарная объемная скорость реагентов изменялась в пределах 2—20 нл/час, что соответствует времени контактирования 200—20 сек. Результаты экспериментов представлены на рис. 1. Обращает на себя внимание относительно малое изменение степени конверсии ацетилена (α_0) от τ (при увеличении последнего в 10 раз выход продуктов реакции возрастает всего примерно втрое). Указанный факт может быть связан с наличием значительного торможения реакции ее продуктами.

Анализ экспериментальных данных показывает, что соотношение выходов продуктов реакции (винилбромида (α_1) и этилидендибромида (α_2)) не зависит от τ , колеблясь вокруг значения

$$n = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 2,61 \quad (1)$$

в пределах $\pm 0,3$, что может иметь место только при наличии двух независимых параллельных реакций, подчиняющихся одинаковым кинетическим уравнениям:



При справедливости данного предположения должны быть справедливы равенства:

$$K_0 = K_1 + K_2, \quad (2)$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = n = \text{const}, \quad (3)$$

где K_0 , K_1 , и K_2 — константы скоростей общей конверсии ацетилена, образования винилбромида и этилидендибромида соответственно.

Единственными кинетическими уравнениями, удовлетворяющими экспериментальным данным, оказались уравнения, выведенные нами из предположения, что обе параллельные реакции, каждая из которых первого порядка по ацетилену и тормозится обоими продуктами реакции, причем степень торможения равна единице. В общем виде в дифференциальной форме эти уравнения будут иметь вид:

$$\frac{d\alpha_i}{d\tau} = K_i \frac{1 - \alpha_0}{\alpha_0}. \quad (4)$$

Из соотношения $\alpha_0 = \alpha_1 + \alpha_2$ и равенства (1) следует:

$$\alpha_0 = S\alpha_1 = (n + 1)\alpha_2 \quad \text{и} \quad \alpha_1 = n\alpha_2, \quad (5)$$

где оператор S имеет значение

$$S = \frac{n + 1}{n} = \text{const} = 1,382. \quad (6)$$

В результате соответствующих подстановок и интегрирования получены следующие выражения:

а) для общей конверсии ацетилен

$$K_0 = \frac{1}{\tau} \left(\ln \frac{1}{1 - \alpha_0} - \alpha_0 \right); \quad (7^1)$$

б) для реакции образования винилбромида

$$K_1 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{S} \ln \frac{1}{1 - S\alpha_1} - \alpha_1 \right); \quad (7^2)$$

в) для реакции образования этилидендибромида:

$$K_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{n+1} \ln \frac{1}{1 - (n+1)\alpha_2} - \alpha_2 \right). \quad (7^3)$$

Экспериментальные значения α_i и вычисленные по уравнениям (7) значения K_i сведены в табл. 1.

Таблица 1

№	τ , сек.	α_0 , %	α_1 , %	α_2 , %	n	$K_0 \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^4$
1	21,75	16,05	11,1	4,95	2,25	7,26	5,24	1,582
2	37,25	19,21	14,2	5,01	2,83	6,35	5,10	2,34
3	79,9	28,75	20,0	8,75	2,29	6,82	5,32	2,13
4	206,0	45,6	33,3	12,3	2,71	7,72	5,68	1,99
5	224,0	46,15	34,6	11,55	2,98	7,25	5,67	1,558
Среднее . . .					2,61	7,08	5,42	1,92

Получение достаточно хорошей сходимости K_i , средние значения которых удовлетворяют условиям (1) ($K_1 + K_2 = 7,34 \cdot 10^{-4}$, $\frac{K_1}{K_2} = 2,82$), подтверждают высказанные выше предположения.

Таким образом кинетические измерения показывают следующее:
а) образование 1,1-дибромэтана при реакции гидробромирования ацетилен является результатом непосредственного одновременного присоединения двух молекул НВг к C_2H_2 без участия винилбромида в качестве промежуточного продукта, т. е. что реакции образования винилбромида и этилиденбромида являются двумя независимыми параллельными реакциями;
б) обе параллельные реакции имеют по ацетилену первый порядок с торможением обоими продуктами реакции.

Параллельность реакций при гидробромировании ацетилен дополнительно подтверждается и прямым экспериментальным доказательством — получением другого изомерного дибромэтана при взаимодействии бромистого винила с НВг. При проведении гидробромирования бромистого винила в аналогичных условиях наблюдалась значительно более медленная, чем в случае ацетилена, реакция (степень конверсии бромистого винила 8—10%, тогда как степень конверсии ацетилена 30—35%), а дибром-продукт оказался почти чистым 1,2-дибромэтаном (т. кип. 126,5—130°, $n_D^{23} = 1,5340$).

В. Влияние концентрации бромной ртути в контактом растворе на скорость гидробромирования ацетилена. Данный цикл опытов был проведен при постоянной суммарной объемной скорости реагентов $6,05 \pm 0,42$ мл/час на входе в реакционную колонну при соотношении НВг : $C_2H_2 \approx 1 : 1$ на четырех образцах контактных растворов с содержанием $HgBr_2$ 60, 150, 275 и 400 г/100. Замеры производились через 1,5—2 часа работы после предварительной 15-минутной продувки смесью азота и НВг с указанной скоростью, целью достижения равновесной концентрации НВг в контактом растворе.

Как видно из табл. 2, α_0 монотонно возрастает с ростом концентрации HgBr_2 , α_1 проходит через максимум, α_2 возрастает довольно резко.

Таблица 2

№	C_{HgBr_2}	$\alpha_0, \%$	$\alpha_1, \%$	$\alpha_2, \%$	$\tau, \text{сек.}$	$K_0 \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^4$	$\lg(K_0 \times 10^4)$	$\lg(K_1 \times 10^4)$	$\lg(K_2 \times 10^4)$	$\epsilon, \text{в}$	$\frac{\text{HBr}}{\text{HgBr}_2}$
1	60	7,6	7,58	0	74,3	7,0	7	0	0,845	0,845	—	0,4935	10,80
2	150	27,7	25,4	2,3	83,5	43,8	40	3,8	1,641	1,602	0,580	0,5248	4,21
3	275	35,4	23,4	12,0	90,5	70,7	46,7	24,0	1,845	1,669	1,380	0,5414	2,25
4	400	41,8	20,7	21,0	97,1	134,0	66,2	67,8	2,127	1,821	1,831	0,5514	1,489

Указанный факт может быть интерпретирован повышением вероятности тройного столкновения молекулы ацетилена с двумя молекулами катализатора при увеличении концентрации HgBr_2 . Известно, что в растворе бромоводородной кислоты HgBr_2 образует устойчивые комплексные анионы: HgBr_3^- и HgBr_4^{2-} . Рассчитанные нами молярные соотношения $\text{HBr} : \text{HgBr}_2$ (см. табл. 2) для испытанных контактных растворов убедительно показывают, что вся ртуть в растворе практически находится лишь в комплексно связанной форме и что с ростом концентрации HgBr_2 в контактном растворе возрастает концентрация аниона HgBr_3^- .

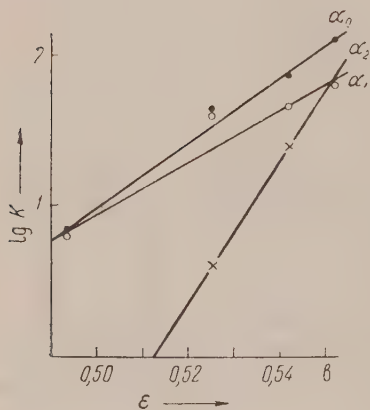


Рис. 2

Имеются все основания полагать, что реакцию катализирует последний анион. Ион HgBr_4^{2-} , будучи координационно насыщенным, вряд ли может участвовать в активации ацетилена. Кроме того, концентрация его уменьшается с повышением концентрации HgBr_2 в растворе, что объяснено увеличением соотношения $\text{HgBr}_2 : \text{HBr}$.

На основании кинетических уравнений (7) для всех четырех концентраций катализатора были рассчитаны константы скоростей реакций K_0 , K_1 и K_2 , значения каждой из которых возрастают с ростом концентрации HgBr_2 , причем K_2 возрастает быстрее K_1 (см. табл. 2).

Мы полагаем, что активация ацетилена заключается в оттягивании катализатором дублета π -электронов. Если лимитирующей стадией процесса гидробромирования ацетилена является активация последнего, то должна иметь место симбатность между окислительным потенциалом контактного раствора, как меры его акцепторной способности, и его каталитической активностью. Было произведено измерение значений окислительных потенциалов контактных растворов (ϵ) при $t = 95 \pm 0,1^\circ$ по методике, ранее изложенной одним из авторов (4).

Как видно из рис. 2, линейная зависимость между $\lg K$ и ϵ сохраняется для обеих реакций гидробромирования и общей конверсии ацетилена, причем единственно возможной причиной повышения скорости реакции с возрастанием значения ϵ является снижение энергии активации. Линейность функции $\lg K = \varphi(\epsilon)$, позволяет утверждать, что лимитирующей стадией процессов гидробромирования является активация ацетилена.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Франц. пат. 462 711 (1913); Chem. Abstr., 8, 3231 (1914); Герм. пат. 288584 (1913); Chem. Abstr., 10, 2502 (1916). ² Ам. пат. 1541174 (1925); Chem. Abstr., 19, 2210 (1925). ³ Wibaut, Rec. trav. chim., 50, 313 (1931). ⁴ Р. М. Флид, И. И. Моисеев, Е. М. Калмыкова, ЖФХ, 31, № 4 (1957).

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН и Т. И. НАРЫШКИНА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНА

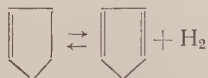
Изучению превращений цикlopентена в условиях дегидрогенизационного катализа посвящено лишь несколько работ. Так, Платэ^(1,2) при проведении цикlopентена при 450—500° над окисями ванадия и хрома, отложенными на окиси алюминия, наблюдал частичную дегидрогенизацию цикlopентена в цикlopентадиен с одновременной гидрогенизацией в цикlopентан.

Еще ранее Зелинским и Арбузовым⁽³⁾ было показано, что цикlopентен вполне устойчив в условиях контактирования его со окисями алюминия и хрома при 450°. Гринсфельдер и Воге⁽⁴⁾ нашли, что цикlopентен в присутствии цирконийалюмосиликатного катализатора при 500° превращается главным образом в ароматические углеводороды.

Ванас и Уолтерс⁽⁵⁾, изучая термический распад цикlopентена в статической системе при 438—548° и давлении 38—244 мм, показали, что в выбранных ими условиях основной реакцией является дегидрогенизация, однако степень превращения цикlopентена не превышала 25%.

Имеется ряд работ⁽⁶⁻¹⁰⁾, в которых показано, что цикlopентадиен можно получить непосредственно дегидрогенизацией цикlopентана, но выходы цикlopентадиена в этих условиях не превышали 3—11%.

Мы поставили перед собой задачу подыскания условий, в которых превращение цикlopентена в цикlopентадиен протекало бы наиболее полно. Было найдено, что при 600° в присутствии алюмохромокалиевого катализатора, описанного ранее одним из нас⁽¹¹⁾, цикlopентадиен можно получить с выходом до 58%. Поскольку дегидрогенизация цикlopентена в цикlopентадиен



протекает с увеличением объема, и, следовательно, понижение давления должно смещать равновесие слева направо, реакция проводилась в условиях уменьшенного давления (20 мм).

Цикlopентен был получен дегидратацией цикlopентанола над безводным серноокислым магнием при 310—315° и имел следующие свойства: $t_{\text{г. кип.}}$ 44,5°/758 мм; d_4^{20} 0,7714; n_D^{20} 1,4220; MR_D найдено 22,36; MR_D вычислено для C_5H_8 , F_1 22,62.

Дегидрогенизация проводилась по проточному методу в присутствии катализатора, состоящего из окисей алюминия, хрома и калия с молярным соотношением компонентов 42 : 7 : 1. В каждый опыт бралось по 50 мл (38,6 г) цикlopентена, который подавался на катализатор со скоростью 1,0 час⁻¹.

Полученные катализаты, после определения содержания в них цикlopентадиена по методу Афанасьева⁽¹²⁾, подвергались четкому фракционированию.

нию на колонке эффективностью в 70 т.т. Выделенные фракции анализировались оптическим и химическим методами, а состав газообразных продуктов, собранных в ловушках, охлаждаемых жидким азотом, определялся сначала на аппарате Орса—Лунге, затем более подробно хроматермографическим методом ⁽¹³⁾. Содержание бутадиена в газе определялось на аппарате Короткова ⁽¹⁴⁾.

Таблица 1

Дегидрогенизация циклопентена

Температура в °С	Выход катализата		Свойства катализата		Содержание циклопентадиена в катализате в %	Выход циклопентадиена в %, считая на взятый циклопентен	Коксообразование в %
	в г	в %	n_D^{20}	d_4^{20}			
500	31,9	82,4	1,4410	0,8015	55	45	8
	32,4	83,6	1,4412	0,8019	53	44	7
550	31,1	80,5	1,4440	0,8039	69	56	8
	29,8	76,9	1,4452	0,8047	70	54	8
600	29,5	76,1	1,4465	0,8085	76	58	10
	28,7	74,1	1,4462	0,8095	74	55	11
650	26,3	68,5	1,4470	0,8090	77	53	13

Результаты опытов дегидрогенизации циклопентена представлены в табл. 1. Из них видно, что с повышением температуры от 500 до 650° со-

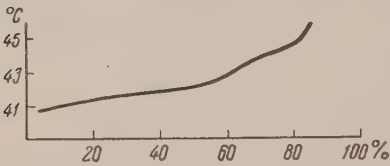


Рис. 1. Кривая разгонки катализата циклопентена

держание циклопентадиена в катализаторе возрастает, однако максимальный выход циклопентадиена (58%, считая на взятый циклопентен) был получен при 600°. Фракционный состав и свойства объединенного катализата представлены в табл. 2, кривая разгонки — на рис. 1. Для фракционирования взято 120 г вещества. Из рассмотрения данных табл. 2 видно, что катализат циклопентена состоит главным образом из циклопентадиена (аддукт с малеиновым ангидридом плавился при 161° ⁽⁸⁾), небольшого количества неизмененного циклопентена и остатка.

Таблица 2

Фракционный состав и свойства катализата циклопентадиена

Температура выкипания в °С (при 753 мм)	Выход фракции		Свойства фракции		Данные оптического анализа *
	в г	в %	n_D^{20}	d_4^{20}	
41—42	63,7	53,0	1,4420	0,7968	Циклопентадиен с небольшой примесью циклопентена Смесь циклопентадиена и циклопентена в равных количествах Циклопентен (~ 75%) и циклопентадиен (~ 25%)
42—43	20,5	17,1	1,4360	0,7867	
43—45	13,2	11,0	1,4260	0,7793	
Остаток	19,4	16,0	1,5100	—	
Потери	—	2,9	—	—	

* Оптический анализ был выполнен Ю. П. Егоровым, за что приносим ему благодарность

Анализ углистых отложений на катализаторе показал, что по своему составу они близки к полимеру цикlopentadiена (C_5H_6)_x (найдено %: C 90,81; H 9,19; для C_5H_6 вычислено %: 90,84; H 9,16).

В собранных газообразных продуктах были обнаружены водород (25%), этан (16%), этилен (23%), пропан (20%), пропилен (13%) и бутadiен (3%).

Интересно отметить, что в составе жидких продуктов не был обнаружен цикlopентан, как это наблюдал Платэ^(1,2) при дегидрогенизации цикlopентена в условиях атмосферного давления. По-видимому, реакция перераспределения водорода в условиях уменьшенного давления почти не имеет места. Однако, обнаруженные в газообразных продуктах этан и пропан позволяют предполагать, что последние образовались в результате гидрирования осколков молекулы цикlopентена.

Таким образом, проведение реакции дегидрогенизации цикlopентена в условиях уменьшенного давления на активном дегидрирующем контакте позволяет существенно сократить побочные процессы и направить данную реакцию на получение цикlopентадиена с высоким выходом — до 58% в расчете на взятый цикlopентен. Наряду с дегидрогенизацией в указанных условиях лишь в незначительной степени протекают коксообразование и гидрокрекинг цикlopентена, приводящий к образованию газообразных продуктов преимущественно состава C_2 и C_3 .

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14 I 1937

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Платэ, ЖОХ, 15, 156 (1945). ² А. Ф. Платэ, М. И. Батуев, ЖОХ, 16, 805 (1946). ³ Ю. А. Арбузов, Н. Д. Зелинский, Избр. тр. Н. Д. Зелинского, Изд. АН СССР, 2, 1941, стр. 268. ⁴ B. S. Greenfelder, H. N. Voge, Ind. and Eng. Chem., 37, 983 (1945). ⁵ D. W. Vanas, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., 70, 4035 (1948). ⁶ Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Уч. зап. МГУ, 3, 213 (1934). ⁷ F. E. Frey, Ind. and Eng. Chem., 26, 198 (1934). ⁸ A. V. Grosse, J. C. Morrell, J. M. Mavity, Ind. and Eng. Chem., 32, 309 (1940). ⁹ А. А. Баландин, В. С. Федоров, ДАН, 30, 21 (1941). ¹⁰ W. V. Lodge, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., 74, 451 (1952). ¹¹ Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 5, 952. ¹² Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб., № 12, 1492 (1948). ¹³ М. А. Туркельтауб, Нефт. хоз., № 4, 72 (1954). ¹⁴ А. И. Гуляева, Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, М.—Л., 1950.

Я. М. ВЕПРИК и Г. П. ФАЕРМАН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ *n*-ОКСИФЕНИЛГЛИЦИНА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 IX 1956)

Еще не существует общепринятого объяснения механизма и закономерностей процесса фотографического проявления. Объяснения, даваемые так называемой «электрохимической» теорией проявления, в отличие от других теорий, имеют не только качественный характер, но в принципе допускают и количественную проверку ⁽¹⁾. Для этого нужно знать величины электрохимических потенциалов серебряных частиц проявляемого фотографического изображения и окислительно-восстановительных потенциалов проявляющих веществ при различных рН и в присутствии прочих компонентов проявителя.

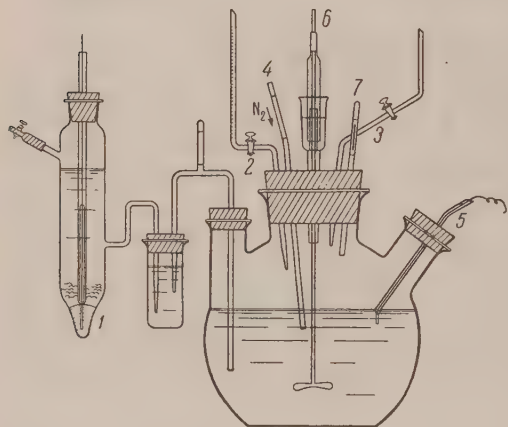


Рис. 1. Реакционный сосуд: 1 — каломелевый насыщенный электрод; 2 — бюретка; 3 — микробюретка; 4 — ввод для очищенного азота; 5 — платиновый электрод; 6 — мешалка с жидкостным затвором; 7 — газовый клапан

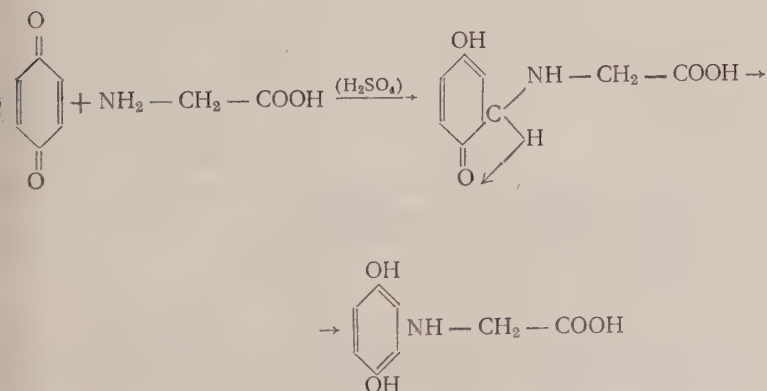
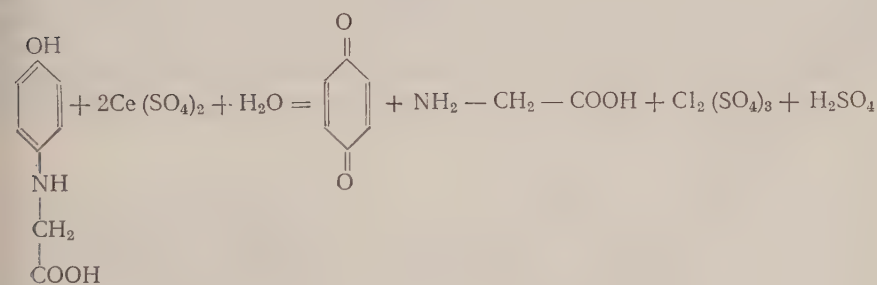
Измерение окислительно-восстановительных потенциалов проявляющих веществ представляет значительные трудности из-за легкой окисляемости этих веществ и неустойчивости продуктов окисления. Вследствие этого оказывается невозможным применять «метод смесей» ^(2, 3), а методы, основанные на титровании окислителями ⁽⁴⁾, оказываются возможным применять только при условии, что титрование ведется в атмосфере инертного газа, содержащего минимальные количества кислорода. Поэтому количество данных, имеющихсся в литературе об окислительно-восстановительных потенциалах проявляющих веществ при различных значениях рН, очень ограничено. Более полные данные имеются для *n*-аминофенола, метил-*n*-аминофенола (метола) и гидрохинона ⁽⁵⁻⁹⁾. Для ограниченных интервалов рН имеются данные еще для нескольких веществ ⁽⁸⁾.

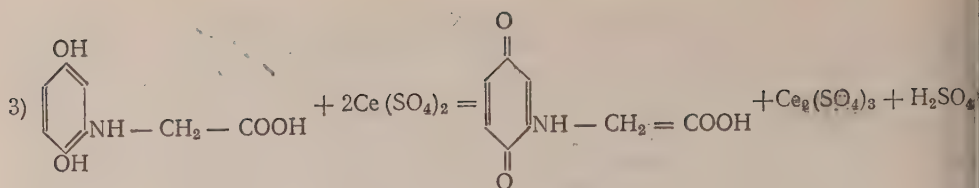
Мы поставили себе целью экспериментально определить окислительно-восстановительные потенциалы *n*-оксифенилглицина («глицина») при различных значениях рН. Выбор этого вещества диктовался тем, что оно применяется в фотографической практике и является структурным аналогом хорошо изученных метола и *n*-аминофенола, и потому полученные данные могли бы быть использованы для сопоставлений.

Измерения производились путем окислительного титрования с гладким платиновым электродом 0,03 М растворов *n*-оксифенилглицина в атмосфере азота, тщательно очищенного от кислорода и других примесей. Описание способа очистки азота и методы контроля полноты ее даны в статье (¹⁰). Титруемый раствор находился в реакционном сосуде (см. рис.1), который помещался в водяной термостат при температуре 25°. Потенциалы измерялись по отношению к насыщенному каломелевому электроду. *n*-Оксифенилглицин подвергался тщательной очистке. Постоянство pH поддерживалось присутствием в титруемом растворе солей, образующих буферные системы. При pH от 1 до 6 применялась смесь HCl, KCl и бифталата калия; при pH от 6 до 11—смесь буры, HCl и NaOH (¹¹). Измерения pH производились стеклянным электродом. В процессе титрования не наблюдалось изменения pH. В кислой среде в качестве окислителя применялся раствор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, а в щелочной — раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

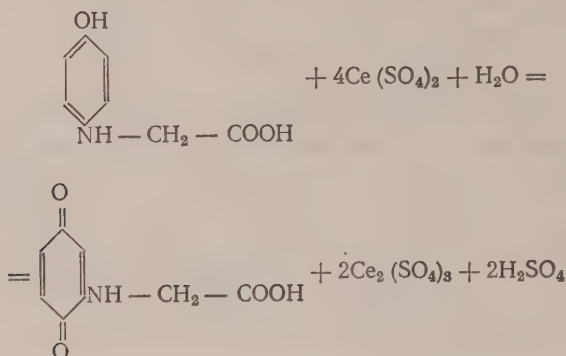
При опытах титрования *n*-оксифенилглицина в кислой среде обнаружилось, что на кривой титрования имеются два скачка потенциала: первый соответствует 2 окислительным эквивалентам сульфата церия-IV и второй, более значительный, отвечает 4 эквивалентам сульфата церия-IV на 1 моль *n*-оксифенилглицина. При обратном титровании наблюдается только один скачок потенциала, отвечающий 4 эквивалентам сульфата церия-IV на 1 моль *n*-оксифенилглицина. Это объясняется тем, что в этих условиях реакция окисления происходит в присутствии избытка окислителя. В щелочной среде как при прямом, так и при обратном титровании наблюдается только один скачок потенциала, отвечающий 4 эквивалентам $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на 1 моль *n*-оксифенилглицина.

Специальными опытами было установлено, что окисленная форма как на первой, так и на второй стадиях окисления некоторое время остается в растворе без изменения, а реакция окисления протекает обратимо. Нет оснований полагать, что окисление *n*-оксифенилглицина в кислой среде протекает по схеме:





Суммарное уравнение может быть записано так:



Полученные величины окислительно-восстановительных потенциалов *n*-оксифенилглицина при различных значениях pH приводятся в табл. 1

Таблица 1

pH	1,04	1,97	2,96	4,03	4,98	6,96	8,02	9,04	9,98	10,9
E_n , в мВ	670,0	616,0	559,0	499,0	439,0	323,0	267,0	209,0	164,0	116,0

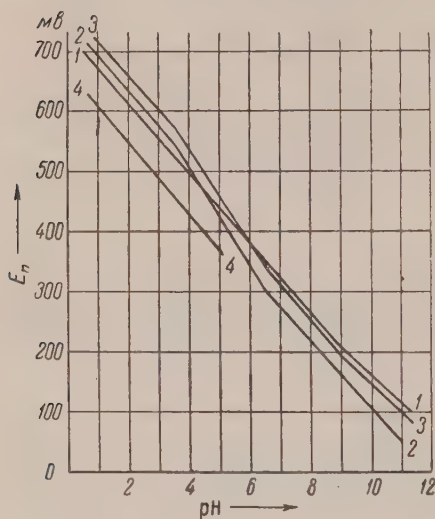


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость E_n от pH для *n*-оксифенилглицина при отдаче 4е (1), при отдаче 2е (4), метола (2) и *n*-аминофенола (3)

Рис. 3. Изменение скорости восстановления азотнокислого серебра: 1 — *n*-оксифенилглицином; 2 — метолом; 3 — *n*-аминофенолом

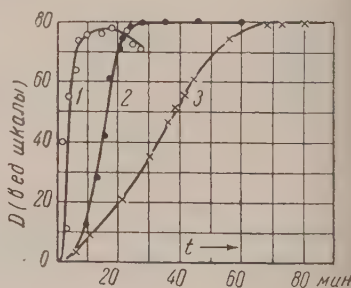


Рис. 3

глицина при различных значениях pH и отвечают точкам $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 1$ при условии, что на 1 моль *n*-оксифенилглицина расходуется 4 эквивалента окислителя. Из рис. 2 видно, что зависимость $E_n = f(\text{pH})$ для *n*-окси-

нилглицина в интервале рН от 1,0 до 9,0 представляет собою прямую линию без изломов. Это значит, что основная константа диссоциации оксифенилглицина значительно меньше кислотной. Величины этих констант из кривой $E_n = f(\text{pH})$ в этом случае не могут быть определены. Они не могут быть определены также обычными способами, так как ионизованная форма *n*-оксифенилглицина не может быть выделена в чистом виде. Поэтому мы не могли выразить в аналитической форме зависимость $E_n = f(\text{pH})$, как это было сделано Физером ⁽⁵⁾ и Богдановым ⁽⁷⁾ для *n*-аминофенола и метола.

Сопоставление кривых $E_n = f(\text{pH})$ для *n*-оксифенилглицина, метола и *n*-аминофенола показывает, что в кислой среде E_n *n*-оксифенилглицина отрицательнее E_n метола и *n*-аминофенола, а в щелочной среде положительнее их.

Нами было обнаружено, что реакция восстановления AgNO_3 *n*-оксифенилглицином в кислой среде протекает быстрее, чем реакция восстановления AgNO_3 метолом и *n*-аминофенилом (рис. 3). Из фотографической практики известно, что щелочной глициновый проявитель работает медленнее, чем *n*-аминофеноловый и метоловый. Эти факты хорошо объясняются отмеченным выше соотношением величин E_n потенциалов этих веществ при различных значениях рН. Таким образом, на опыте обнаруживаются именно такие соотношения скоростей реакции восстановления ионов серебра, каких можно было ожидать, исходя из электрохимической теории проявления.

Ленинградский институт
киноинженеров

Поступило
17 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. П. Фаерман, Усп. научн. фотогр., 4, 127 (1955). ² W. D. Bancroft, J. phys. Chem., 10, 387 (1892). ³ R. Peters, Zs. phys. Chem., 26, 193 (1898). ⁴ W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, 3-d ed., 1928. ⁵ L. F. Fieser, Am. Chem. Soc., 52, 4915 (1930). ⁶ С. Г. Богданов, ЖФХ, 5, в. 10, 45 (1934). ⁷ С. Г. Богданов, ЖФХ, 7, в. 5, 733 (1936). ⁸ E. G. Ball, T. T. Chen, Biol. Chem., 102, 691 (1933). ⁹ A. E. Cameron, J. Phys. Chem., 42, 1224 (1938). ¹⁰ Г. П. Фаерман, Я. М. Веприк, Журн. научн. и прикладн. фотографии и кинематографии, № 2 (1957). ¹¹ Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, 1947, стр. 181—182.

Г. С. ВОЗДВИЖЕНСКИЙ и А. И. ТУРАШЕВ
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ЛОКАЛЬНОЙ ПАССИВНОСТИ
ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ МЕДИ МЕТОДОМ
КРИВЫХ ЗАРЯЖЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 XII 1956)

Специфической особенностью процесса электролитической полировки металлов является локальная пассивность анода. Представления о природе этого эффекта остаются дискуссионными. Многие из существующих теорий электролитической полировки металлов связывают механизм процесса с возможностью образования окисных пленок на отдельных участках обрабатываемой поверхности. Однако сам вопрос о существовании окисных пленок на поверхности анода в процессе электролитической полировки не решен. Некоторые исследователи считают, что в процессе электролитической полировки металлов окисные пленки образуются и играют важную роль (¹⁻⁷); другие, изучавшие состояние электрополированной поверхности, считают, что она состоит из чистого металла (⁸⁻¹¹).

В настоящей работе поставлена задача: исследовать образование окисных пленок на поверхности меди в процессе ее электролитической полировки в растворе фосфорной кислоты, с помощью применения метода анодных кривых заряжения с осциллографической записью. В данном случае кривые заряжения должны сниматься при высоких плотностях тока, при которых осуществляется процесс электролитической полировки. Это обстоятельство заставляет судить о природе и свойствах слоев, образующихся на поверхности анода, не по величинам соответствующих потенциалов, а по характеру влияния на анодную кривую заряжения различных факторов (плотность тока, концентрация кислоты, различные добавки, исходное состояние поверхности). Очевидно, что кривая заряжения при режиме электролитической полировки должна иметь определенный вид. Меняя факторы, известным образом влияющие на анодный процесс, мы должны обнаружить и изменения в характере анодной кривой заряжения.

Экспериментальная часть

Анодные кривые заряжения снимались на установке, в основу которой положена схема, предложенная А. Хиклингом (¹²). На рис. 1 представлена анодная кривая заряжения медного электрода, снятая при плотности тока 12,5 а/дм² в растворе фосфорной кислоты уд. веса 1,55.

Наиболее продолжительной является первая стадия (*ab*), во время которой потенциал изменяется незначительно—от +0,48 до +0,52 в. Вторая стадия (*bc*) в интервале потенциалов от +0,52 до +0,70 в характеризуется более быстрым изменением потенциала, переходящим в скачок (*cd*, от +0,70 до +0,88 в). Вслед за скачком имеет место задержка в росте потенциала (третья стадия *de*), после которой начинается опять более быстрый рост потенциала вплоть до выделения кислорода (стадия *fg* при потенциале +1,75 в).

До выделения кислорода электролитическая полировка возможна на ее стадиях, кроме первой. Таким образом, минимальный потенциал, при котором возможна электролитическая полировка меди, лежит в области второй стадии на кривой заряжения.

С целью выяснения природы первой стадии проведены опыты по снятию анодных кривых заряжения при различных плотностях тока в растворах фосфорной кислоты различной концентрации (уд. веса 1,55; 1,59; 1,77).

Для каждого исследованного раствора фосфорной кислоты установлено, что при увеличении плотности тока i продолжительность первой стадии t в степени $1/2$ есть величина постоянная. Аналогичная зависимость была установлена исследованиями Гардса (13). Постоянство произведения $it^{1/2}$ указывает, что лимитирующим процессом этой стадии является диффузия (14).

Дальнейший более быстрый рост анодного потенциала на стадии bc можно объяснить электрохимическим окислением поверхности анода. Изменение анодного потенциала во время первой стадии является достаточным для того, чтобы начался процесс окисления поверхности меди до закиси меди.

Образовавшаяся закись меди приводит уже к скачкообразному изменению анодного потенциала до значения, при котором возможно образование окиси меди, что выражается в задержке на кривой заряжения.

Высказанные соображения находят подтверждение при анализе анодных кривых заряжения, снятых в присутствии различных добавок (глицерин, гипофосфит калия, хромовый ангидрид) и на поверхностях различной структуры.

Добавка глицерина, который в основном действует через увеличение вязкости электролита, сказывается на уменьшении продолжительности первой стадии. Добавка гипофосфита калия, являющегося энергичным восстановителем, увеличивает продолжительность второй стадии в два раза. Это свидетельствует о том, что гипофосфит калия восстанавливает образующуюся электрохимическим путем закись меди, являясь, таким образом, деполяризатором.

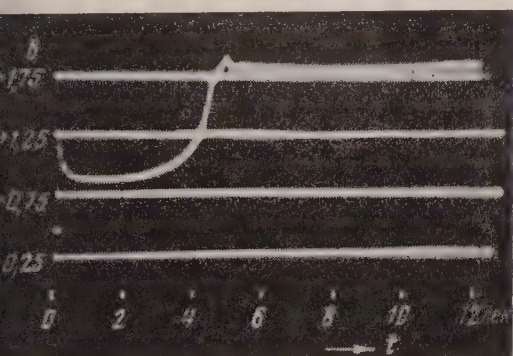


Рис. 2

Потенциала в начале анодной поляризации, что вызвано образованием окисной пленки на поверхности электрода до наложения тока. После скачкообразного изменения в начале поляризации потенциал падает до величины, соответствующей третьей стадии в растворе чистой фосфорной кислоты. Это по-

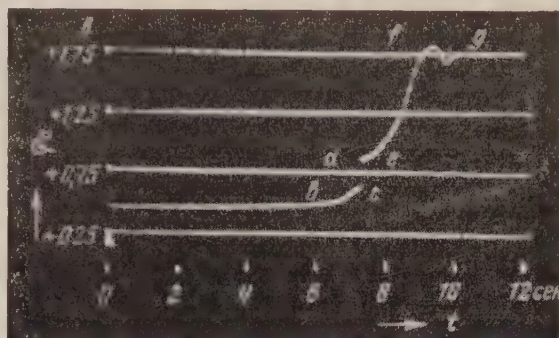


Рис. 1

На рис. 2 представлена анодная кривая заряжения медного электрода в H_3PO_4 ($d=1,5$) с добавкой 6% CrO_3 . Характерной особенностью кривых заряжения в присутствии CrO_3 является скачкообразное изменение потен-

звolyет считать, что третья стадия на кривой заряжения в растворе чистой фосфорной кислоты соответствует процессу окисления закиси меди до окиси.

При добавке CrO_3 в количестве 1; 2; 4; 6 и 8% на поверхности медного электрода, по-видимому, образуется закись меди, потому что статический потенциал не превышает величины потенциала в области второй стадии. При добавке же CrO_3 в количестве 10 и 20% статический потенциал со временем достигает значения потенциала третьей стадии, что вызвано превращением закиси в окись меди.

Кривые заряжения, полученные для поверхностей, которые предварительно электролитически окислялись до закиси и окиси меди (^{15,16}), также подтверждают представления об образовании окисных слоев в процессе электролитической полировки меди в фосфорной кислоте.

Предварительное окисление поверхности до закиси меди делает задержку на кривой заряжения (третья стадия) более определенной и продолжительной, а окисление поверхности до окиси делает кривую почти вертикальной.

Кривые заряжения при электролитической полировке гальванических осадков из серноокислой и пиррофосфатной ванн меднения указывают на разную электрохимическую активность этих осадков, что выражается в различной продолжительности отдельных стадий на кривой заряжения. По-видимому, окисные пленки, одинаковые по химическому составу, имеют различающиеся защитные свойства, связанные с различной толщиной. Кинетика роста пленок определяются кристаллической структурой обрабатываемой поверхности (¹⁷).

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
4 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Фортунатов, А. В. Финкельштейн, ДАН, 90, 823 (1953).
² П. В. ШигOLEв, Г. В. Акимов, ДАН, 100, 499 (1955). ³ П. В. ШигOLEв, Н. Д. Томашов, ДАН, 100, 327 (1955). ⁴ А. Т. Ваграмян, А. П. Попков, ДАН, 102, 297 (1955). ⁵ H. R. Nelson, Phys. Rev., 57, 559 (1940).
⁶ T. P. Hoar, A. S. Mowat, Nature, 165, 64 (1950). ⁷ S. Wernick, R. Pinner, Sheet Met. Ind., 30, 571 (1953). ⁸ I. A. Allen, Trans. Farad. Soc., 48, 273 (1952).
⁹ H. Frisby, Chem. Abstr., 43, 4960f (1949). ¹⁰ Finch, Proc. 3d Intern. Confer. on Electrodeposition, London, 1947, p. 43. ¹¹ W. Vernon, J. Inst. Met., 65, 301 (1939).
¹² A. Hickling, Trans. Farad. Soc., 41, 333 (1945). ¹³ I. Edwards, J. Electrochem. Soc., 100, 189C (1953). ¹⁴ L. Gierst, A. Juliard, J. Phys. Chem., 57, 701 (1953).
¹⁵ B. B. Dey, A. Jogarao et al., Chem. Abstr., 48, 11961b (1954). ¹⁶ А. Г. Самарцев, Окисные покрытия на металлах, Изд. АН СССР, 1944, стр. 81. ¹⁷ Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Т. Н. Гречухина, ЖФХ, 25, 87 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. З. ГОЛИК и Д. Н. КАРЛИКОВ

**О СВЯЗИ КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ СО СТРУКТУРОЙ
ВЕЩЕСТВА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 12 XI 1956)

Связь коэффициента вязкости с другими физическими свойствами и, прежде всего, со строением вещества в жидком состоянии представляет большой интерес как для развития теории жидкого состояния и вязкости, в частности, так и для практики физико-химического анализа. Однако эта связь до настоящего времени не установлена, с одной стороны, вследствие отсутствия необходимых сведений о структуре жидкостей, с другой — вследствие недостаточной изученности их физических свойств.

Трудности, возникающие на пути выявления связи вязкости со структурой и другими физическими свойствами жидкостей, мы пытались преодолеть путем рационального выбора объектов исследования и изучения одновременно с вязкостью других структурно-чувствительных свойств. Объекты исследования мы выбирали по признаку сходства их молекулярного строения. В широком интервале температур изучались плотность, вязкость, теплота испарения, молекулярное рассеяние света и критическая температура. Было показано, что кривые температурной зависимости вязкости и теплоты испарения располагаются тем выше, а кривые сжимаемости тем ниже, чем больше критическая температура данного вещества (1).

Было показано, что связь вязкости и других структурно-чувствительных свойств с критической температурой является следствием периодического закона Д. И. Менделеева (2).

Была изучена также плотность, вязкость, теплота испарения, критическая температура молекулярно-смешивающихся растворов, компоненты которых обладают сходным молекулярным строением. Показано, что кривые температурной зависимости вязкости этих растворов располагаются между

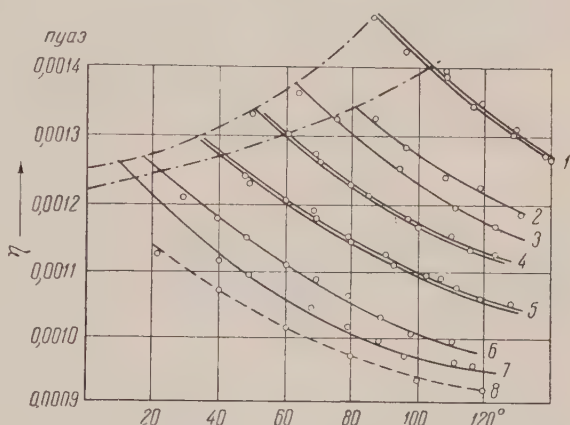


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости растворов Zn и Cd в Hg. 1—30,8% Cd и 21% Zn; 2—16% Zn; 3—22% Cd; 4—18% Cd и 12% Zn; 5—13,9% Cd и 8,7% Zn; 6—7,3% Cd; 7—6,1% Cd; 8—Hg

кривыми компонент и тем выше, чем больше критическая температура данного раствора. При равенстве критических температур двух или нескольких растворов этой группы наблюдалось полное совмещение кривых температурной зависимости вязкости. Такие жидкости мы назвали изовязкостными. Изовязкостными жидкостями мы решили воспользоваться для установления связи коэффициента вязкости с молекулярной структурой.

В качестве объекта исследования мы взяли растворы цинка и кадмия в ртути, структура, вязкость и плотность которых нами изучены ранее⁽³⁻⁵⁾. Растворы эти относятся к типу молекулярно-смешивающихся и компоненты их обладают сходным строением; на рис. 1 приведена зависимость вязкости от температуры для некоторых из них.

Изовязкостными являются растворы: 13,9% кадмия в ртути и 8,7% цинка в ртути; 18% кадмия в ртути и 12% цинка в ртути; 30,8% кадмия в ртути и 21% цинка в ртути (проценты всюду атомные). Была изучена структура этих растворов.

В качестве источника рентгеновских лучей была взята трубка БСВ-4 с медным антикатодом. Монохроматизация рентгеновских лучей достигалась путем отражения лучей от изогнутого кристалла кварца. Распределение интенсивности рассеянных рентгеновских лучей исследовалось фотографическим методом. Температура металла определялась при помощи хромель-алюминиевой термопары. Фотометрирование производилось на микрофотометре типа МФ-4. С каждого раствора было получено не менее трех пригодных для расчетов снимков.

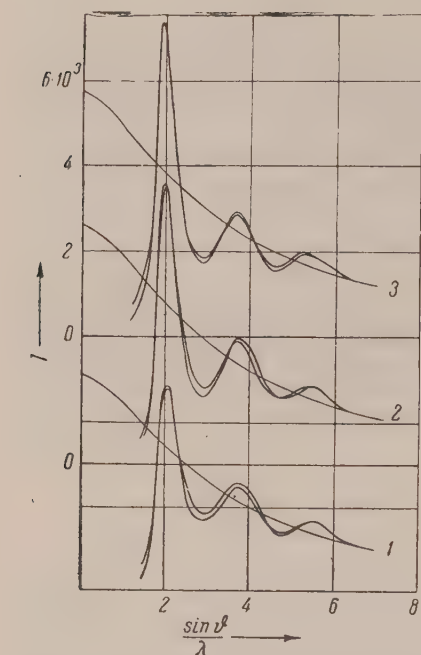


Рис. 2. Кривые интенсивности рассеянных рентгеновских лучей. Изовязкостные растворы в Hg: 1—30,8% Cd и 21% Zn; 2—18% Cd, 12% Zn; 3—13,9% Cd и 8,7% Zn

После исключения факторов поляризации и поглощения экспериментальные кривые интенсивности приводились к электронным единицам. Критерием правильного приведения служило равенство нулю интеграла

$$\int_0^{s_0} s^2 [i'(s) - 1] ds = 0,$$

где

$$i'(s) = \frac{s_0}{n_1 f_1^2 + n_2 f_2^2}; \quad s = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda};$$

I — интенсивность рассеянного излучения; f_1 и f_2 — атомные факторы, соответственно, для атомов первого и второго сорта; n_1 и n_2 — концентрация атомов первого и второго сортов.

На рис. 2 представлены экспериментальные кривые интенсивности в электронных единицах для упомянутых выше изовязкостных растворов. Как видно из рисунка, кривые зависимости интенсивности от $\sin \theta / \lambda$ для изовязкостных растворов накладываются друг на друга.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие положение максимумов интенсивности на этих кривых.

Функции атомного распределения были определены из уравнения ⁽⁸⁾

$$\begin{aligned}
 &4\pi r^2 [c_2^1 n_1 \rho_1(1) + c_1^2 n_2 \rho_2(2) + 2n_1 \rho_2(1)] = \\
 &= 4\pi r^2 [c_2^1 n_1 \rho_1^0 + c_1^2 n_2 \rho_2^0 + 2n_1 \rho_2^0] + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty i(s) \sin sr \, ds,
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

$c_2^1 = [f_1/f_2]_{\text{ср}}; \quad c_1^2 = [f_2/f_1]_{\text{ср}}; \quad n_1 = N_1/N; \quad n_2 = N_2/N; \quad N = N_1 + N_2$
 $i(1) = N_1 W_1(1)/V$ — радиальная функция плотности атомов первого сорта, когда в начале координат находится атом того же сорта; $\rho_2(2) = N_2 W_2(2)/V$ — радиальная функция плотности атомов второго сорта в том случае, когда в начале координат находится атом первого сорта;

$$i(s) = \frac{I/N - n_1 f_1^2 - n_2 f_2^2}{f_1 f_2} s;$$

N_1 и N_2 — количества атомов соответствующего сорта; V — рассеивающий объем; $W_1(1)$ и $W_2(2)$ — радиальные функции вероятности для атомов первого и второго сорта; ρ_1^0 и ρ_2^0 — средние плотности атомов соответствующего сорта.

Интеграл в уравнении (1) вычислялся методом, изложенным в ⁽⁹⁾.

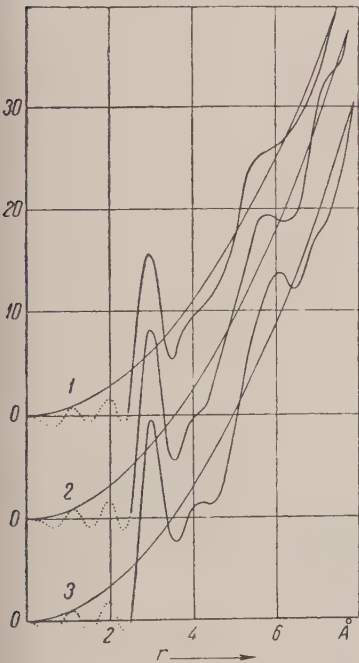


Рис. 3

с. 3. Кривые атомного распределения растворов Cd в Hg. 1—30,8% Cd; 2—18% Cd;

3—13,9% Cd $G(r) = 4\pi r^2 [c_2^1 n_1 \rho_1(1) + c_1^2 n_2 \rho_2(2) + 2n_1 \rho_2(1)]$

с. 4. Кривые атомного распределения растворов Zn в Hg. 1—21% Zn; 2—12% Zn; 3 — 8,7% Zn.

Вещество	Т-ра в °С	Главн. макс.	2-й макс.	3-й макс.
Hg ⁽⁶⁾	20	0,190	0,360	0,525
13,9% Cd в Hg	70	0,195	0,367	0,530
18% Cd в Hg	70	0,200	0,370	0,538
30,8% Cd в Hg	110	0,202	0,373	0,540
Cd ⁽⁷⁾	350	0,203	0,360	0,550
8,7% Zn в Hg	70	0,194	0,368	0,530
12% Zn в Hg	70	0,200	0,372	0,540
21% Zn в Hg	110	0,202	0,371	0,540
Zn ⁽⁷⁾	460	0,228	0,380	—

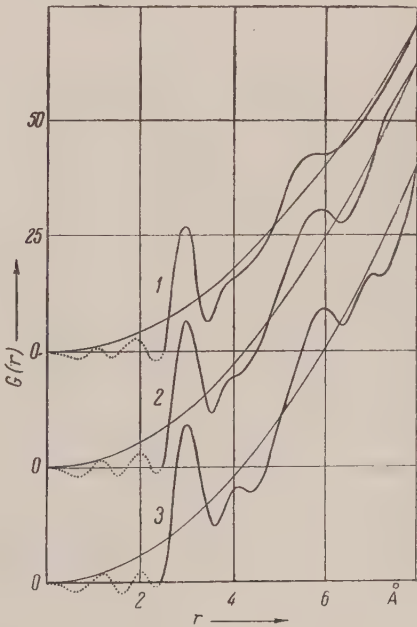


Рис. 4

На рис. 3 и 4 представлены кривые атомного распределения изовязко-
стных растворов, полученные описанным путем.

Анализ кривых атомного распределения изовязко-
стных растворов, так же как и анализ кривых интенсивности, обнаруживает полное их сход-
ство. Следовательно, жидкости, обладающие одинаковыми коэффициентами
вязкости (изовязко-
стные), обладают одинаковым ближним порядком, одинаковой структурой.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
и Криворожский пединститут

Поступило
6 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. З. Голик, С. Д. Равикович, А. В. Орищенко, Укр. хим. журн., 17, в. 5, 627 (1951). ² А. З. Голик, Докл. АН УССР, № 4 (1955). ³ А. З. Голик, Докл. АН УССР, № 1 (1952). ⁴ А. З. Голик, Н. А. Рындич, Укр. физ. журн., 1, № 2, 170 (1956). ⁵ А. З. Голик, Д. М. Карликов, Докл. АН УССР, № 1 (1957). ⁶ Д. Н. Карликов, А. Ф. Скришевский, Д. П. Карликова, Наук. зап. Криворізьк. педінституту, в. 2 (1957). ⁷ С. Gamertsfelder, J. Chem. Phys., 9, 6 (1941). ⁸ А. С. Лашко, Вопр. физ. металлов и металловед., № 6, 66 (1955). ⁹ А. С. Лашко, Докл. АН УССР, № 3 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. КАЛИНИНА и Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

К ВОПРОСУ О СУЩЕСТВОВАНИИ МЕТАКАОЛИНИТА
И ПРИРОДЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ГЛИНОЗЕМА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 7 XII 1956)

Как известно ⁽¹⁾, каолин в непрокаленном состоянии существует в виде кристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании происходит дегидратация, сопровождающаяся эндотермическим эффектом в температурной области 450—600°, причем каолин переходит в аморфное состояние. Ряд исследователей ^(2,3) считает, что при этом каолин распадается на свободные окислы алюминия и кремния, другие ^(4,5) — что при обезвоживании образуется аморфное соединение (метакаолинит). Первый экзотермический эффект (970°) объясняется также различно: кристаллизацией аморфного глинозема в γ -модификацию ⁽⁶⁾; разложением метакаолинита на свободные глинозем и кремнезем с последующей кристаллизацией γ - Al_2O_3 ⁽⁴⁾; образованием муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ⁽⁷⁾ или, наконец, образованием силлиманита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ⁽⁸⁾. Попытки пролить свет на эти противоречивые данные путем исследования поведения глинозема при нагревании до 950—1050° также не увенчались успехом ^(5,7), что объясняется, по-видимому, зависимостью этого поведения от природы исходных образцов и условий эксперимента ⁽⁹⁾. Вообще, число обнаруженных модификаций глинозема колеблется от четырех (α , β , γ , φ) ⁽¹⁰⁾ до десяти (α , χ , η , δ , θ , κ и 4 модификации γ) ^(11,12).

Целью настоящей работы было выяснить путем термографического и рентгенографического исследований природу термических эффектов глинозема и получить дополнительный экспериментальный материал для решения вопроса о существовании метакаолинита как определенного химического соединения. Для этого исследован глинозем, полученный из гидраргиллита, азотнокислой и сернокислой солей алюминия. Исследование гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$ (или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), имеющего общие структурные элементы с каолином (слои, составленные из алюмоокислородных и алюмогидрооксил-кислородных октаэдров) ⁽¹³⁾, представляло дополнительный интерес.

Рентгенографическое исследование проводилось как на ионизационной установке с пропорциональным усилителем и с высокотемпературным (до 1400°) нагревателем (лучи CuK_α , никелевый фильтр), так и с использованием дебаевских камер диаметром 65,1 мм (лучи CoK_α , монохроматизированные путем отражения от кристалла кальцита).

На рис. 1 даны кривые нагревания двух образцов гидраргиллита, белого и розового (последний содержал 0,014% Fe_2O_3) *. Кроме известных ранее трех эндотермических эффектов ⁽¹⁴⁾, на кривых обнаружены два экзо-

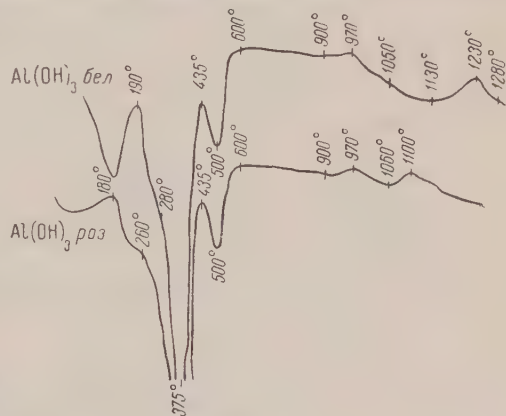


Рис. 1

* Химический анализ выполнен в аналитической лаборатории Института химии силикатов АН СССР.

термических эффекта: в области 940—1050° (максимум 970°) для обоих образцов, в области 1060—1150° (максимум 1100°) — для розового и в области 1180—1280° (максимум 1230°) для белого образца.

На рис. 2 приведены рентгеновские ионизационные кривые, полученные при температурах, указанных справа. При 200° (область температур первого эндотермического эффекта, в которой происходит частичное удаление воды $(^{14})$: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2\text{O}$) заметно появление линий новой фазы (природа которой осталась невыясненной и линии которой отмечены крестиками), а также ослабление и некото-

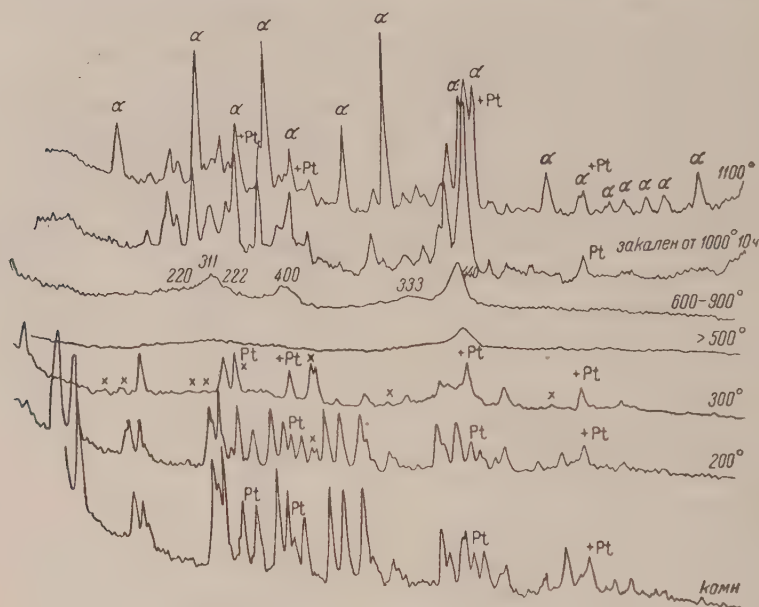
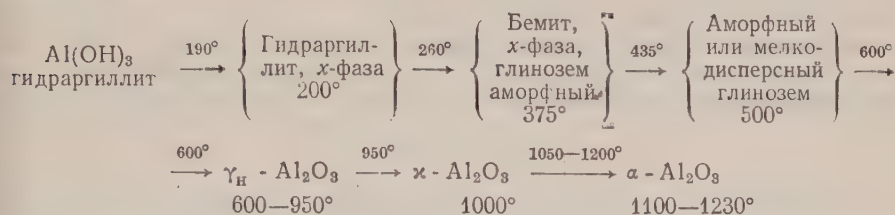


Рис. 2

рое размытие линий гидраргиллита, свидетельствующие о частичном разрушении его решетки. При 300° (область второй эндотермики, где происходит дальнейшее удаление воды: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$) структура гидраргиллита полностью разрушается и образуется моногидрат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — бемит, а также аморфный глинозем, о существовании незначительного количества которого можно судить по размытию максимумов в области углов 31—35°. Последнее подтверждается кривой, полученной при 500° (третья эндотермика), когда линии бемита и неизвестной фазы полностью исчезают и весь образец переходит в аморфное или высокодисперсное состояние (два очень широких максимума, причем положение второго из них очень близко к положению самой яркой линии (440) низкотемпературной модификации глинозема). Образование мелкокристаллической кубической (структура шпинели дефектного типа) γ-низкотемпературной модификации глинозема (γ_н), происходит при температуре 600°, чему соответствует подъем на кривых нагревания гидраргиллита (рис. 1). γ_н-модификация глинозема устойчива в области температур 600—950°. При температуре первого экзотермического эффекта (максимум 1000°) происходит образование κ-модификации глинозема, которая устойчива в небольшом интервале температур; при температуре второго экзотермического эффекта κ-модификация переходит в α-модификацию (корунд). Начало перехода ее в корунд зависит от наличия примеси в образцах: в розовом

* На некоторые максимумы накладываются наиболее интенсивные линии платины (образец при съемке находился в платиновом держателе), что отмечено значком + Pt.

образце гидрагиллита, содержащем 0,014% Fe_2O_3 , кристаллизация корунда начинается при 1050° , а в белом образце — лишь при температуре 1200° .
Схему термических превращений гидрагиллита можно представить следующим образом:



Иной ход термических превращений наблюдался в глиноземе, полученном из азотнокислой и сернокислой солей алюминия (рис. 3). На кривой нагревания $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ имеется три эндотермических эффекта: два слабых с максимумами 80° и 250° и третий большой максимум 380° и два экзотермических эффекта (ясно выраженный с максимумом 50° и сильно размытый с максимумом 1050°). На кривой нагревания $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ имеют место только эндотермические эффекты с максимумами 100° ; 350° и 900° . Экзотермические эффекты до температуры 1100° не наблюдались.

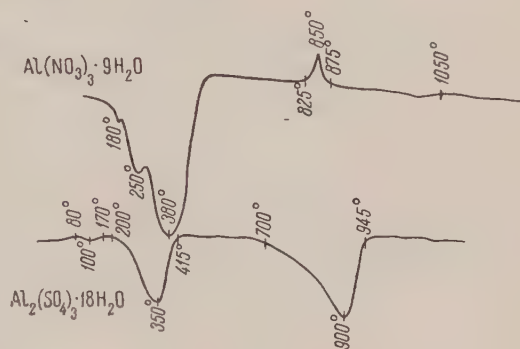


Рис. 3

Первые два эндотермических эффекта на кривых обоих образцов обусловлены удалением адсорбированной и кристаллизационной воды.

При температуре 380° (кривая нагревания $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) происходит разложение $\text{Al(NO}_3)_3$, сопровождающееся аморфизацией вещества о чем свидетельствуют два размытых максимума на ионизационных кривых, полученных при температурах $600-800^\circ$ (рис. 4, а). Максимум при температуре 850° (экзотермика) соответствует кристаллизации аморфного (или высокодисперсного) глинозема в γ -модификацию глинозема (рис. 4, б). Этот факт опровергает представление, что кристаллизация γ -модификации глинозема должна сопровождаться поглощением энергии ⁽¹⁵⁾.

γ -глинозем, полученный из азотнокислой соли алюминия, остается устойчивым вплоть до начала кристаллизации корунда при температуре того экзотермического эффекта 1050° .

Схему термических превращений глинозема, полученного из азотнокислой соли алюминия, следует представлять так:



Разложение сернокислой соли алюминия происходит при температурах, лежащих значительно выше области стабилизации аморфного глинозема. Поэтому одновременно с разложением (900°) наблюдается кристаллизация γ -глинозема (рис. 4, г). Переход в α -глинозем начинается при температуре 1200° (рис. 4, д), т. е. значительно выше, чем в случае глинозема, полученного из $\text{Al(NO}_3)_3$. Схема термических превращений глинозема, полученного из сернокислой соли алюминия имеет вид



Таким образом, отчетливо выраженный экзотермический эффект при 950—1050° обнаружен только у глинозема, полученного из гидраргиллита. Однако выделение энергии в данном случае обусловлено кристаллизацией α -модификации, в то время как в каолине в этой области температур наблюдают образование γ -глинозема (^{3,6}).

Как показано выше, кристаллизация γ -глинозема происходит либо после дегидратации гидраргиллита и разложения азотнокислой соли, сопровождающихся аморфизацией вещества, либо одновременно с разло-

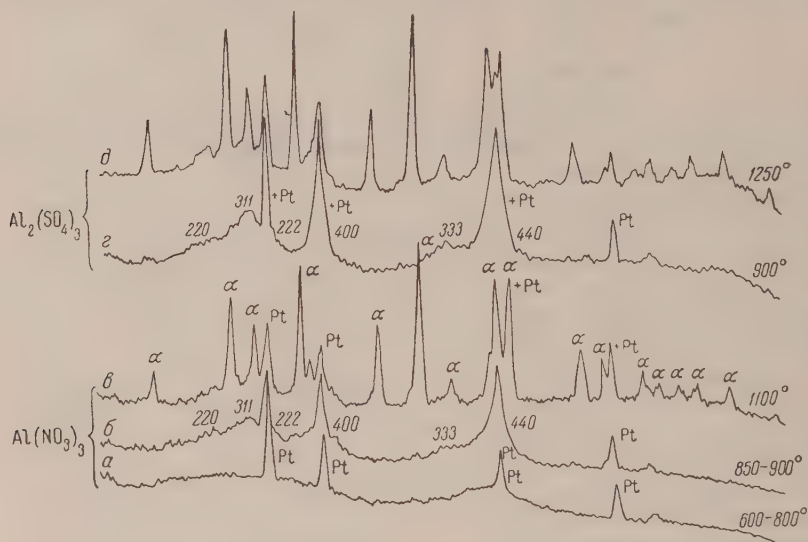


Рис. 4

жением, как это наблюдалось у сернокислой соли, но во всех случаях при температуре значительно ниже первого экзотермического эффекта каолина. Отсутствие кристаллизации глинозема в γ -модификацию в каолине после дегидратации (400—600°) свидетельствует о наличии тесной связи между окислами, так как свободный глинозем должен был бы кристаллизироваться в γ -модификацию при температурах 600—850°. Рентгенограммы просьяновского каолина (неочищенного отмучиванием), полученные нами в области температур 600—1400°, показали, что, наряду с муллитизацией, основным процессом, обуславливающим первый экзотермический эффект каолина (970°) является образование γ -глинозема, кристаллизация которого может происходить только после разрушения (возможно частичного) комплекса $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
6 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ² Э. К. Келер, А. И. Леонов, Усп. хим., 22, 334 (1953). ³ H. Insley, R. H. Ewell, J. Res. Nat. Bur. Stand., 14, 615 (1935). ⁴ А. С. Гинзбург, Х. С. Никогосян, А. В. Читаев, Тр. Инст. прикл. минералогии и металлург., в. 22 (1926). ⁵ П. Я. Сальдау, Н. А. Жирнова, Э. Л. Клибинская, Керам. сборн., № 4, 24 (1939). ⁶ Э. К. Келер, А. И. Леонов, ДАН, 91, 545 (1953). ⁷ Д. С. Белянкин, В. И. Иванова, Сборн. Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной деятельности, Изд. АН СССР, 1936. ⁸ В. Н. Свешникова, В. Г. Кузнецов, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 1, 25. ⁹ С. В. Потапенко, Минер. сырье, 9, 20, № 6 (1934). ¹⁰ Д. С. Белянкин, Тр. Инст. геол. наук, в. 106, № 30, 1 (1949). ¹¹ H. C. Stumpf, A. S. Russel, I. W. Newsome, C. M. Tucker, Ind. and Eng. Chem., 42, 1398 (1950). ¹² E. I. W. Vervey, Zs. f. Krist., 91, 317, № 3—4 (1935). ¹³ Рентгеновские методы определения минералов глин, ИЛ, 1955, стр. 46. ¹⁴ К. М. Феодотьев, Сборн. Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения, Изд. АН СССР, 1946. ¹⁵ В. И. Лебедев, ДАН, 89, 335, № 2 (1953).

С. И. КРИЧМАР

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ МЕДИ В ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 14 XII 1956)

При изучении электрохимической полировки, как и других электродных процессов, сопровождающихся значительной концентрационной поляризацией, приходится сталкиваться с явлениями, природа которых непосредственно связана с формированием приэлектродного диффузионного слоя.

В. И. Лайнер⁽¹⁾ указывает на наличие более или менее резко выраженного скачка напряжения на кривых отенциал — время при электрохимической полировке меди в растворах ортофосфорной кислоты. При поддержании на ванне постоянного напряжения мы наблюдали аналогичные явления на кривых сила тока — время. При анодном растворении меди в ортофосфорной кислоте на вольт-амперных кривых наблюдаются максимумы в начале площадки предельного тока. Форма кривой в области предельного тока зависит от методики снятия кривой⁽²⁾. В рассматриваемом в настоящей работе случае анодного растворения меди в фосфорной кислоте нестационарные процессы в период формирования прианодного слоя связаны в основном с диффузионным переносом вещества в приэлектродной области, так как в сильно концентрированных растворах H_3PO_4 (8—15 мол/л) вследствие значительной вязкости (10—60 сантипуаз) конвективный перенос вещества в процессе электролиза, вероятно, играет второстепенную роль.

Механизм диффузионной кинетики для случая нестационарного процесса у катода в неподвижном электролите при заданной силе тока описан андом и Левичем⁽³⁾. Для рассматриваемого здесь случая задача может быть решена аналогичным путем. Граничные и начальные условия для уравнения молекулярной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

следующие:

$$1) C(0, y) = 0; \quad 2) \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{I}{nFDS} = \text{const},$$

где C — концентрация меди в растворе; I — сила тока; S — поверхность электрода; D — эффективный коэффициент диффузии.

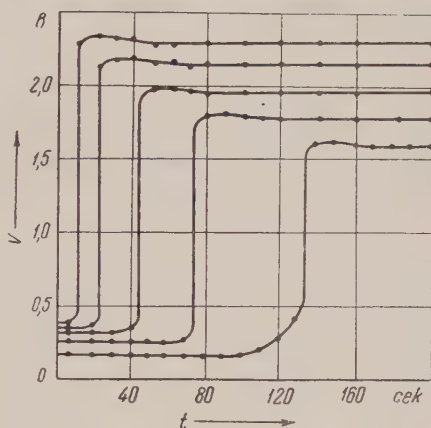


Рис. 1. Зависимости I от t . Концентрация H_3PO_4 15 мол/л

Введем новую переменную:

$$u = C_n - C, \quad (2)$$

где C_n — концентрация насыщения. В новой переменной краевая задача имеет вид:

$$1) u(0, y) = C_n; \quad 2) \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{y=0} = \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{I}{nFD S};$$

вид основного уравнения (1) не меняется.

В таком виде граничные и начальные условия нашей задачи совпадают с условиями для катода, поэтому можно сразу воспользоваться решением, предложенным Сандом и Левичем для катода:

$$u = C_n - \frac{2I}{SnF} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} e^{-y^2/4\pi D} + \frac{2Iy}{SnFDV\pi} \int_{y/2\sqrt{Dt}}^{\infty} e^{-z^2} dz. \quad (3)$$

Подставив в (3) значение u , получим

$$C = \frac{2I}{SnF} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} e^{-y^2/4\pi D} + \frac{2Iy}{SnFDV\pi} \int_{y/2\sqrt{Dt}}^{\infty} e^{-z^2} dz. \quad (4)$$

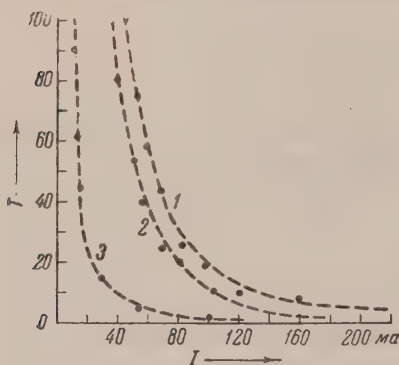
Изменение концентрации продуктов реакции непосредственно у анода будет выражаться формулой

$$C = \frac{2I}{SnFV\pi} \sqrt{\frac{t}{D}}. \quad (5)$$

Выше указывалось, что в рассматриваемом случае концентрация вещества у поверхности анода не может беспредельно возрастать. После достижения концентрации насыщения происходит скачок потенциала и начинается новый процесс (газовыделение). В зависимости от заданной в системе силы тока скачок потенциала наступает в различные промежутки времени: чем выше сила тока, тем быстрее истощается активность у анода и наступает скачок потенциала.

На рис. 1 представлен ряд типичных кривых потенциал — время получающихся при анодном растворении меди в H_3PO_4 при условии $I(t) = \text{const}$.

Рис. 2. Зависимости T от I . 1—8 мол/л; 2—10 мол/л; 3—15 мол/л



На рис. 2 представлены кривые зависимости времени наступления скачка потенциала T от заданной в системе силы тока, построенные по уравнению

$$T_n = \left(\frac{SnFC_n}{2I}\right)^2 \pi D; \quad (5a)$$

точки — экспериментальные данные. При этом принято, что порядок коэффициента диффузии продуктов реакции такой же, как и у молекул кислоты. Коэффициент диффузии вычислен из уравнения Стокса — Эйнштейна по данным для вязкости растворов H_3PO_4 (4). Концентрация насыщения найдена экстраполяцией зависимостей величины предельного тока от концентрации продуктов реакции в растворе из (6)*.

Величины постоянных, входящих в уравнение (5a), для исследованных концентраций электролита, приведены в табл. 1.

* Так как предельный ток для случая электрополировки меди в H_3PO_4 , как было показано в (5), подчиняется зависимости: $i = nFD(C - C_0)/\delta$, где C — концентрация продуктов у поверхности, а C_0 — в общем объеме, то в пределе, когда концентрация в общем объеме достигла насыщения, имеем $i = 0$ и $C = C_n$.

Из приведенных данных видно, что для высоких концентраций H_3PO_4 е естественно-конвективный перенос вещества заторможен большой вязкостью раствора, для расчета времени наступления скачка потенциала вполне приемлема формула Санда и Левича. Для концентраций H_3PO_4 ниже 6 мол/л это уравнение не пригодно, так как в этих условиях значительно возрастает естественно-конвективный перенос вещества.

На основании рассмотренных представлений о роли нестационарных процессов в процессе анодного растворения металла можно дать следующее объяснение появлению максимумов на вольт-амперных кривых при электрополировке меди в фосфорной кислоте. Обычный метод снятия вольт-амперных кривых заключается в последовательном изменении на определенную

величину разности потенциалов на зажимах ванны с одновременной (или последующей) регистрацией силы тока. При таком методе снятия электрод приходит от каждого предыдущего замера в новое электрохимическое состояние уже частично поляризованным. Интенсивность поляризации каждый раз определяется количеством электричества, прошедшим через электролизер, т. е., в конечном счете, продолжительностью электролиза. Так, если снятие кривой протекало довольно быстро, то анод приходит в электрохимическое состояние, соответствующее предельному току, еще с несформированным приэлектродным слоем, поэтому, при дальнейшем повышении потенциала сила тока еще продолжает некоторое время возрастать. Последнее приводит к тому, что на кривой появляется максимум в начале области предельного тока. Таким образом, размеры максимума и его форма целиком зависят от продолжительности поляризации анода.

Эта зависимость наглядно иллюстрируется следующим экспериментом. На рис. 3 представлен ряд вольт-амперных кривых, полученных для 8 М раствора H_3PO_4 . Точки этих кривых получены следующим образом: каждый раз анод подвергался электролизу при соответствующем потенциале в течение строго определенного времени, после чего ток прерывали, электрод поляризовали и проводили следующий замер при новом значении потенциала. Из рисунка видно, что высота максимума закономерно убывает с увеличением продолжительности поляризации, а при сравнительно большом значении T максимум на кривой отсутствует.

Таблица 1

Конц. H_3PO_4 мол/л	C_{H^+} мол/л	S , см ²	D , см ² /сек	n
8	2,0	0,5	10^{-5}	2
10	2,2	0,4	$6,6 \cdot 10^{-6}$	2
15	2,4	0,3	$1,1 \cdot 10^{-6}$	2

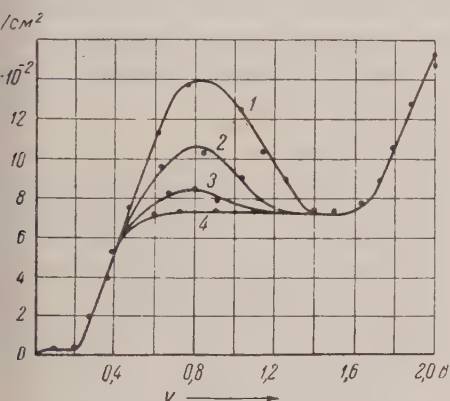


Рис. 3. Зависимости I от V . Продолжительность поляризации: 1—10 сек.; 2—20 сек.; 3—30 сек.; 4—4 мин.

Днепродзержинский
азотно-туковый завод

Поступило
25 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- В. И. Лайнер, Электрохимическая полировка и травление металлов, 1949.
- М. Федаш, В. П. Галушко, Научн. зап. Днепропетровск. гос. унив., **37**, 1817 (1951).
- В. Г. Левич, Физикохимическая гидродинамика, 1952, стр. 103; V. Levich, *Acta Physicochim. URSS*, **19**, 133 (1944); H. J. S. Sand, *Phil. Mag.*, **1**, 45 (1901).
- С. И. Скляренко, Н. В. Смирнов, ЖФХ, **25**, 24 (1951).
- С. И. Крич-р, ДАН, **100**, 481 (1955).

Б. И. ЛОСЕВ, И. Е. ЭЛЬПИНЕР и А. Н. МЕЛЬНИКОВА

О ПРОЦЕССЕ ГАЛОИДИРОВАНИЯ УГЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 XII 1956)

Вопросы галоидирования углей приобрели актуальность в последнее время в связи с тем, что извлечение редких элементов из углей осуществляется преимущественно путем галоидирования последних. Однако не только отсутствуют точные сведения о механизме галоидирования, но и малоэффективными остаются еще методы, предлагаемые для его осуществления. Так, например, крайне медленно протекает реакция галоидирования углей при атмосферном давлении и комнатной температуре. Низкий процент присоединенного хлора или брома дают также методы, предусматривающие проведение процесса галоидирования под давлением и при высокой температуре реакционной смеси.

Процесс галоидирования углей является гетерогенным. Он имеет место на границе раздела двух фаз: твердый уголь — жидкий или газообразный галоид. Естественно, что более выгодные условия галоидирования могут быть обеспечены методами получения твердой фазы в состоянии большей дисперсности — увеличением ее общей поверхности. Наряду с этим на скорость реакции галоидирования должно оказывать влияние повышение химической активности реагирующего галоида. Этим требованиям в значительной степени удовлетворяет примененный нами новый способ галоидирования угля — использование ультразвуковых волн. Под действием ультразвуковых волн во много раз ускоряется реакция соединения галоидов с углем, значительно увеличивается выход реакции.

В настоящем сообщении будет показано, что процесс бромирования протекает при относительно мягких условиях озвучивания, т. е. при сравнительно небольшой интенсивности ультразвуковых волн. Кроме того наблюдения показали, что под действием ультразвуковых волн ускоряется реакция с углем не только жидкого брома, но и газообразного хлора.

Мы пользовались пьезокварцевым ультразвуковым генератором. Источником ультразвуковых волн служила круглая пьезокварцевая пластинка; диаметр пластинки 50 мм; частота колебаний ультразвуковых волн 380 кГц; их интенсивность 8 в на 1 см² излучающей поверхности. Контактной жидкостью между излучателем и предметом озвучивания являлась вода. Распространение ультразвуковых волн сопровождалось появлением вспучивания или небольшого фонтана на поверхности воды. Колба с реакционной смесью погружалась в «ультразвуковую» фонтан. О проникновении ультразвуковых волн в сосуд свидетельствовали быстро (почти мгновенно) возникающая дегазация озвучиваемой жидкости и появляющаяся на поверхности жидкости внутри колбы рябь. Расстояние реакционного сосуда от излучателя 15—16 см.

В случае бромирования реакционный сосуд содержал 7 г угля и 21 г Br₂ в 50 мл дистиллированной воды. После озвучивания уголь отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на содержание брома. Количество при-

единенного к углю брома определяли микрометодом, разработанным в Институте горючих ископаемых АН СССР: навеска угля 6—12 мг сжигается в кварцевой трубке в токе кислорода; продукты сжигания улавливаются раствором КОН и H_2O_2 , в котором затем определяется содержание брома титрованием по методу Фольгарда.

Таблица 1

Бромирование длиннопламенного угля под действием ультразвуковых волн *

	Условия опыта	Продолжит. бромиров.	Т-ра в °C	W ^a	A ^c	C ^г	H ^г	Br ₂
Исход. уголь	—	—	—	3,04	12,50	81,56	6,63	—
2 г угля и 27 г Br ₂ в 50 мл воды	Безозвуч.	20 час.	0	1,78	3,82	42,3	2,75	50,84
То же	» »	7 мин.	20	2,91	11,68	73,7	5,79	2,68
» »	Озвуч.	7 мин.	20	2,87	7,01	43,41	2,85	47,3

* W^a — влага в угле в вес. %; A^c — зола сухого угля в вес. %; C^г — углерод в горючей массе угля в вес. %; H^г — водород в горючей массе угля в вес. %; Br₂ — бром в вес. % в расчете на сухой уголь.

Из результатов исследования приведенных в табл. 1 видно, что за 20 мин. бромирования при комнатной температуре присоединено к углю 2,68 вес. % брома (в расчете на сухой уголь), а при такой же продолжительности бромирования в поле ультразвуковых волн 7,3 вес. % брома. За 7 мин. бромирования при указанной интенсивности ультразвуковых волн присоединяется к углю столько брома, сколько его присоединяется в течение 20 час. при 0° без озвучивания. Иными словами, процесс бромирования под действием ультразвуковых волн протекает в 160 раз быстрее, чем в обычных условиях.

Процесс хлорирования углей нами проводился при медленном введении в реакционный сосуд газообразного хлора — 2 пузырька хлора в секунду. При таком способе пропуска хлора через реакционную смесь (7 г длиннопламенного угля в 50 мл дистиллированной воды) присоединялось 2,98 вес. % хлора (на сухой уголь) (количество хлора определяли по описанному выше микрометоду). Однако процент этот значительно увеличивается, если хлорирование осуществляется в поле ультразвуковых волн (табл. 2). Как показывает таблица, с увеличением продолжительности озвучивания увеличивается количество хлора, прореагировавшего с углем. За 10 мин. в поле ультразвуковых волн прореагировало почти в 2,5 раза больше хлора, чем за такой же промежуток времени без озвучивания.

Каков механизм установленного нами ускорения процессов галоидирования углей в поле ультразвуковых волн? Известно, что ультразвуковые волны обладают диспергирующим действием, обусловленным, вероятнее всего, механическими силами, возникающими при зарождении и затухании кавитационных пузырьков. Значительные механические силы развиваются также, по-видимому, при совпадении частоты пульсации возникающих пузырьков газа с частотой ультразвуковых колебаний (явление резонанса). Однако для выявления заметного диспергирующего эффекта требуются длительные экспозиции ультразвука. При анализе описываемых фактов необходимо считаться с возможностью возникновения, согласно кавитационной электрохимической теории ультразвуковых химических

Таблица 2

Хлорирование длиннопламенного угля под действием ультразвуковых волн

Условия опыта	Продолжит. хлориров. в мин.	Количество хлора в вес. % (на сух. уголь)
Без озвуч.	20	2,98
Озвуч.	10	3,48
»	20	6,91

реакций — возможно появление активированного галоида в результате диссоциации молекул в кавитационных полостях. Возможность диссоциации молекул йода с последующим его восстановлением в поле ультразвуковых волн была установлена еще в 1950 г. ⁽³⁾. Необходимо также помнить, что в кавитационной полости в результате расщепления «активированных» молекул воды имеет место появление продуктов, обладающих окисляющим действием ^(4, 5).

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
2 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. И. Лосев, Сборн. Тр. Всесоюзн. заочн. политехн. инст., 1954. ² М. И. Шенбор, Укр. хим. журн., 18, 3 (1952). ³ И. Е. Эльпинер, М. Ф. Колесников, ДАН, 75, № 6 (1950). ⁴ R. O. Prudhomme, P. Gabor, J. Chim. Phys., 46, 323 (1949); M. Haissinsky, R. O. Prudhomme, J. Chim. Phys., 47, 925 (1950).

Н. П. ВОСКРЕСЕНСКАЯ и Е. Г. ЗАК

О ПОГЛОЩЕНИИ КИСЛОРОДА ЛИСТЬЯМИ РАСТЕНИЙ В РАЗНЫХ УЧАСТКАХ СПЕКТРА

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 5 III 1957)

Скорость попадания в различные органические соединения углерода текислоты, усвоенной в процессе фотосинтеза, неодинакова для коротковолнового и длинноволнового участков спектра физиологической радиации (¹). Остается однако неясным, чем обусловлены эти различия. На основании некоторых косвенных данных можно думать, что причиной является изменение окислительно-восстановительного режима фотосинтезирующих клеток в различных условиях освещения. Усиление синтеза нуклеиновых кислот и аминокислот, накопление в клетках органических кислот и сдвиг компенсационных пунктов фотосинтеза в сторону более высоких освещенностей в коротковолновых лучах (^{2,3}) заставляет предположить, что в этих условиях имеет место усиление окислительных процессов, которое может быть связано с активацией поглощения кислорода листом. В настоящей работе сделана попытка прямого измерения скорости поглощения кислорода листьями в коротко- и длинноволновых лучах.

Работа проводилась в двух участках спектра физиологической радиации: 400—580 мμ («синий свет») и 580—700 мμ («красный свет»). Источники освещения и светофильтры в опытах описаны ранее (³). Сравнение активности поглощения O₂ листьями в разных условиях освещения (темнота, красный и синий свет) производилось манометрическим методом, в аппарате Варбурга при 25°. Выделяющаяся СО₂ поглощалась 5%-м NaOH. Для прямого определения скорости поглощения кислорода листьями к свету необходимо было исключить фотосинтез. Однако нам не удалось с помощью ядов выключить полностью у зеленых листьев фотосинтез, не травмируя дыхания. Поэтому, в качестве опытных объектов мы выбрали —15-дневные этиолированные проростки кукурузы (*Zea mays*), а также хлорофильные участки листьев некоторых пестролистных форм растений*: *Codiaeum pictum* f. *Wellingtoniensis*, *Aspidistra elatior*, *Pandanus tchii* hort. Два первых объекта имели желтые листья, два вторые — зеленые. Перед опытом листья пестролистных растений находились в обычных условиях освещения, на рассеянном свете.

В первом опыте сравнивалось поглощение кислорода на красном и синем свете одинаковой интенсивности (30 · 10³ эрг/см² · сек) и в темноте (табл. 1). Из данных, приведенных в табл. 1, ясно видно, что на красном свете и в темноте поглощение кислорода была практически одинаково. По-иному себя листья на синем свете. В этом случае поглощение кислорода было значительно выше, чем на красном свете и в темноте. Кривые (рис. 1) по-

Таблица 1

Влияние спектрального состава света на количество поглощенного кислорода (в мл на 10 см² листовой поверхности в 1 час)

Растение	Красный свет	Синий свет	Темнота
<i>Zea mays</i>	10,0	35,0	11,0
» »	17,0	42,0	15,1
<i>Codiaeum pictum</i>	35,0	43,0	33,1
<i>Aspidistra elatior</i>	22,0	52,0	22,6
<i>Pandanus veitchii</i>	11,0	21,0	—

* Авторы пользуются случаем выразить признательность Г. В. Микешину за предоставление им для опытов листьев некоторых пестролистных растений.

На рис. 3 и 4 представлены кривые атомного распределения изовязко-
стных растворов, полученные описанным путем.

Анализ кривых атомного распределения изовязко-
стных растворов так же как и анализ кривых интенсивности, обнаруживает полное их сход-
ство. Следовательно, жидкости, обладающие одинаковыми коэффициентами
вязкости (изовязко-
стные), обладают одинаковым ближним порядком, оди-
наковой структурой.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
и Криворожский пединститут

Поступило
6 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. З. Голик, С. Д. Равикович, А. В. Орищенко, Укр. хим. журн.
17, в. 5, 627 (1951). ² А. З. Голик, Докл. АН УССР, № 4 (1955). ³ А. З. Голик
Докл. АН УССР, № 1 (1952). ⁴ А. З. Голик, Н. А. Рындич, Укр. физ. журн.
1, № 2, 170 (1956). ⁵ А. З. Голик, Д. М. Карликов, Докл. АН УССР, № 3
(1957). ⁶ Д. Н. Карликов, А. Ф. Скришевский, Д. П. Карликова
Наук. зап. Криворізьк. педінституту, в. 2 (1957). ⁷ C. Gamertsfelder, J. Chem.
Phys., 9, 6 (1941) ⁸ А. С. Лашко, Вопр. физ. металлов и металловед., № 6, 66 (1955).
⁹ А. С. Лашко Докл. АН УССР, № 3 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. КАЛИНИНА и Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

К ВОПРОСУ О СУЩЕСТВОВАНИИ МЕТАКАОЛИНИТА
И ПРИРОДЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ГЛИНОЗЕМА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 7 XII 1956)

Как известно ⁽¹⁾, каолин в непрокаленном состоянии существует в виде кристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании происходит дегидратация, сопровождающаяся эндотермическим эффектом в температурной области 50—600°, причем каолин переходит в аморфное состояние. Ряд исследователей ^(2,3) считает, что при этом каолин распадается на свободные окислы алюминия и кремния, другие ^(4,5) — что при обезвоживании образуется аморфное соединение (метакаолинит). Первый экзотермический эффект (970°) объясняется также различно: кристаллизацией аморфного глинозема γ -модификацию ⁽⁶⁾; разложением метакаолинита на свободные глинозем и кремнезем с последующей кристаллизацией γ - Al_2O_3 ⁽⁷⁾; образованием муллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ⁽⁷⁾ или, наконец, образованием силлиманита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ⁽⁸⁾.

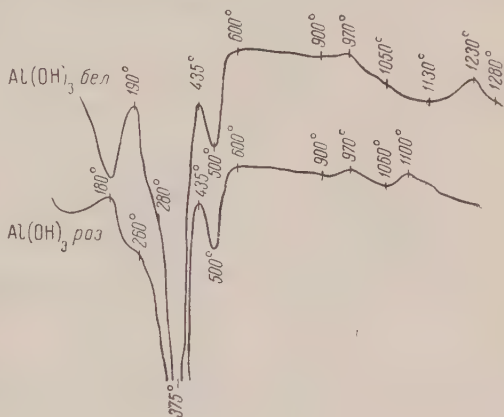


Рис. 1

Попытки пролить свет на эти противоречивые данные путем исследования поведения глинозема при нагревании до 950—1050° также не венчались успехом ^(5,7), что объясняется, по-видимому, зависимостью того поведения от природы исходных образцов и условий эксперимента ⁽⁹⁾. Вообще, число обнаруженных модификаций глинозема колеблется от четырех (α , β , γ , φ) ⁽¹⁰⁾ до десяти (α , χ , η , δ , θ , κ и 4 модификации γ) ^(11,12).

Целью настоящей работы было выяснить путем термографического и рентгенографического исследований природу термических эффектов глинозема и получить дополнительный экспериментальный материал для решения вопроса о существовании метакаолинита как определенного химического соединения. Для этого исследован глинозем, полученный из гидраргиллита, азотнокислой и сернокислой солей алюминия. Исследование гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$ (или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), имеющего общие структурные элементы с каолином (слои, составленные из алюмоокислородных и алюмогидроксил-кислородных октаэдров) ⁽¹³⁾, представляло дополнительный интерес.

Рентгенографическое исследование проводилось как на ионизационной установке с пропорциональным усилителем и с высокотемпературным до 1400° нагревателем (лучи CuK_α , никелевый фильтр), так и с использованием дебаевских камер диаметром 65,1 мм (лучи CoK_α , монохроматизованные путем отражения от кристалла кальцита).

На рис. 1 даны кривые нагревания двух образцов гидраргиллита, белого и розового (последний содержал 0,014% Fe_2O_3) *. Кроме известных ранее трех эндотермических эффектов ⁽¹⁴⁾, на кривых обнаружены два экзо-

* Химический анализ выполнен в аналитической лаборатории Института химии силикатов АН СССР.

термических эффекта: в области 940—1050° (максимум 970°) для обоих образцов, в области 1060—1150° (максимум 1100°) — для розового и в области 1180—1280° (максимум 1230°) для белого образца.

На рис. 2 приведены рентгеновские ионизационные кривые, полученные при температурах, указанных справа. При 200° (область температур первого эндотермического эффекта, в которой происходит частичное удаление воды $(^{14})$: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2\text{O}$) заметно появление линий новой фазы (природа которой осталась невыясненной и линии которой отмечены крестиками), а также ослабление и некото-

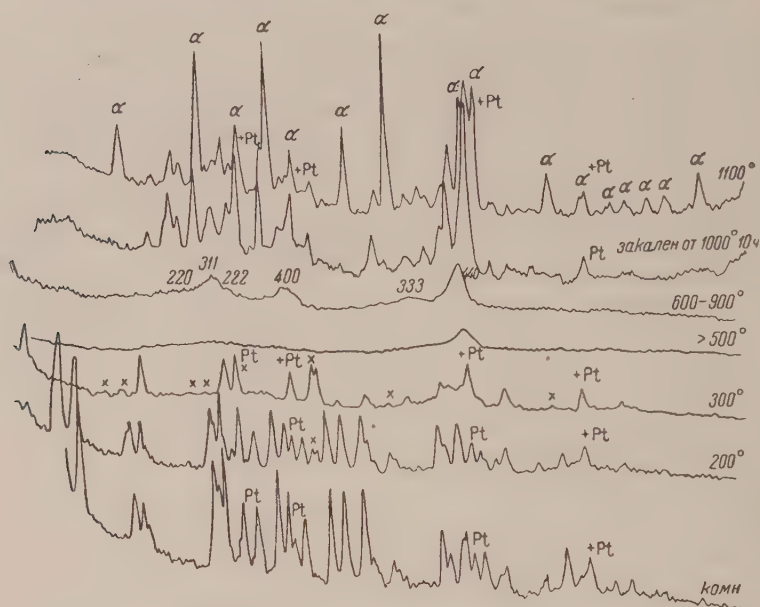
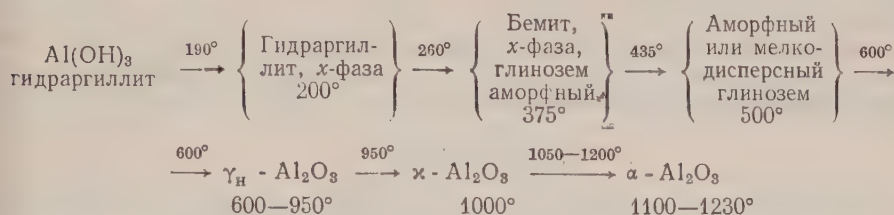


Рис. 2

рое размытие линий гидраргиллита, свидетельствующие о частичном разрушении его решетки. При 300° (область второй эндотермики, где происходит дальнейшее удаление воды: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$) структура гидраргиллита полностью разрушается и образуется моногидрат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — бемит, а также аморфный глинозем, о существовании незначительного количества которого можно судить по размытию максимумов в области углов 31—35°. Последнее подтверждается кривой, полученной при 500° (третья эндотермика), когда линии бемита и неизвестной фазы полностью исчезают и весь образец переходит в аморфное или высокодисперсное состояние (два очень широких максимума, причем положение второго из них очень близко к положению самой яркой линии (440) низкотемпературной модификации глинозема). Образование мелкокристаллической кубической (структура шпинели дефектного типа) γ -низкотемпературной модификации глинозема (γ_n), происходит при температуре 600°, чему соответствует подъем на кривых нагревания гидраргиллита (рис. 1). γ_n -модификация глинозема устойчива в области температур 600—950°. При температуре первого экзотермического эффекта (максимум 1000°) происходит образование κ -модификации глинозема, которая устойчива в небольшом интервале температур; при температуре второго экзотермического эффекта κ -модификация переходит в α -модификацию (корунд). Начало перехода ее в корунд зависит от наличия примеси в образцах: в розовом

* На некоторые максимумы накладываются наиболее интенсивные линии платины (образец при съемке находился в платиновом держателе), что отмечено значком + Pt.

образце гидрагиллита, содержащем 0,014% Fe_2O_3 , кристаллизация корунда начинается при 1050° , а в белом образце — лишь при температуре 1200° .
Схему термических превращений гидрагиллита можно представить следующим образом:



Иной ход термических превращений наблюдался в глиноземе, полученном из азотнокислой и сернокислой солей алюминия (рис. 3). На кривой нагревания $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ имеется один эндотермический эффект (ярко выраженный с максимумом 380°) и два экзотермических эффекта (слабых с максимумами 825° и 1050°). На кривой нагревания $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ имеют место только эндотермические эффекты с максимумами 100° ; 350° и 900° . Экзотермические эффекты до температуры 1100° не наблюдались. Первые два эндотермических эффекта на кривых обоих образцов обусловлены удалением адсорбированной и кристаллизационной воды.

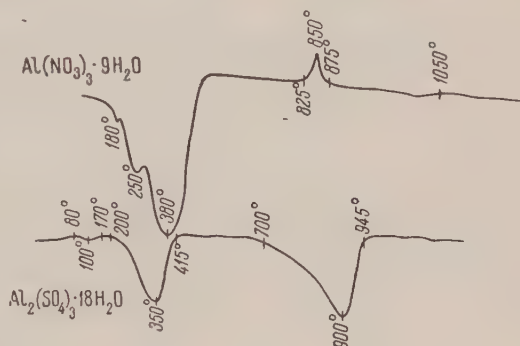


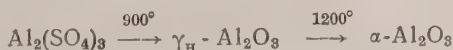
Рис. 3

При температуре 380° (кривая нагревания $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) происходит разложение $\text{Al(NO}_3)_3$, сопровождающееся аморфизацией вещества о чем свидетельствуют два размытых максимума на ионизационных кривых, полученных при температурах $600-800^\circ$ (рис. 4, а). Максимум при температуре 850° (экзотермика) соответствует кристаллизации аморфного (или высокодисперсного) глинозема в γ_{H} -модификацию глинозема (рис. 4, б). Этот факт опровергает представление, что кристаллизация γ_{H} -модификации глинозема должна сопровождаться поглощением энергии⁽¹⁵⁾.
 γ_{H} -глинозем, полученный из азотнокислой соли алюминия, остается стойчивым вплоть до начала кристаллизации корунда при температуре которого экзотермического эффекта 1050° .

Схему термических превращений глинозема, полученного из азотнокислой соли алюминия, следует представлять так:



Разложение сернокислой соли алюминия происходит при температурах, лежащих значительно выше области стабилизации аморфного глинозема. Поэтому одновременно с разложением (900°) наблюдается кристаллизация γ_{H} -глинозема (рис. 4, г). Переход в α -глинозем начинается при температуре 1200° (рис. 4, д), т. е. значительно выше, чем в случае глинозема, полученного из $\text{Al(NO}_3)_3$. Схема термических превращений глинозема, полученного из сернокислой соли алюминия имеет вид



Таким образом, отчетливо выраженный экзотермический эффект при 950—1050° обнаружен только у глинозема, полученного из гидраргиллита. Однако выделение энергии в данном случае обусловлено кристаллизацией α -модификации, в то время как в каолине в этой области температур наблюдают образование γ -глинозема (^{3,6}).

Как показано выше, кристаллизация γ -глинозема происходит либо после дегидратации гидраргиллита и разложения азотнокислой соли, сопровождающихся аморфизацией вещества, либо одновременно с разло-

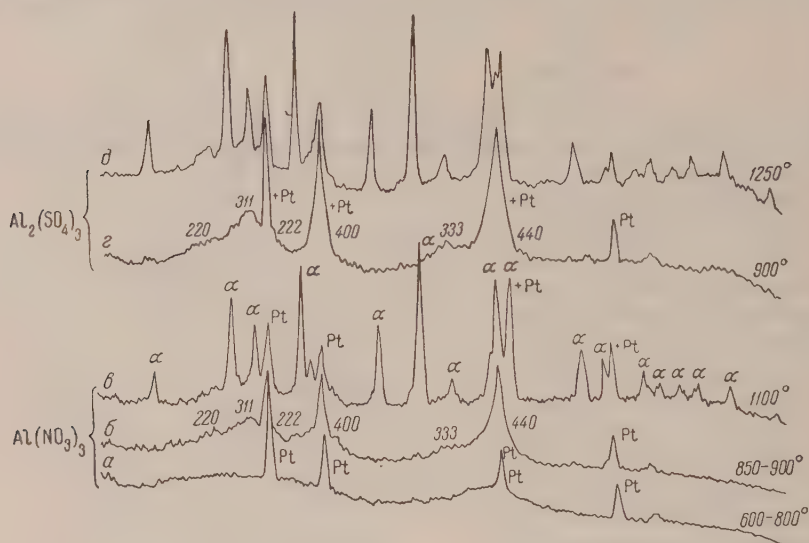


Рис. 4

жением, как это наблюдалось у сернокислой соли, но во всех случаях при температуре значительно ниже первого экзотермического эффекта каолина. Отсутствие кристаллизации глинозема в γ -модификацию в каолине после дегидратации (400—600°) свидетельствует о наличии тесной связи между окислами, так как свободный глинозем должен был бы кристаллизироваться в γ -модификацию при температурах 600—850°. Рентгенограммы просняновского каолина (неочищенного отмучиванием), полученные нами в области температур 600—1400°, показали, что, наряду с муллитизацией, основным процессом, обуславливающим первый экзотермический эффект каолина (970°) является образование γ -глинозема, кристаллизация которого может происходить только после разрушения (возможно частичного) комплекса $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
6 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ² Э. К. Келер, А. И. Леонов, Усп. хим., 22, 334 (1953). ³ Н. Insley, R. H. Ewell, J. Res. Nat. Bur. Stand., 14, 615 (1935). ⁴ А. С. Гинзбург, Х. С. Никогосян, А. В. Читаев, Тр. Инст. прикл. минералогии и металлург., в. 22 (1926). ⁵ П. Я. Сальдау, Н. А. Жирнова, Э. Л. Клибинская, Керам. сборн., № 4, 24 (1939). ⁶ Э. К. Келер, А. И. Леонов, ДАН, 91, 545 (1953). ⁷ Д. С. Белянкин, В. И. Иванова, Сборн. Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной деятельности, Изд. АН СССР, 1936. ⁸ В. Н. Свешникова, В. Г. Кузнецов, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 1, 25. ⁹ С. В. Потапенко, Минер. сырье, 9, 20, № 6 (1934). ¹⁰ Д. С. Белянкин, Тр. Инст. геол. наук, в. 106, № 30, 1 (1949). ¹¹ H. C. Stumpf, A. S. Russel, I. W. Newsome, C. M. Tucker, Ind. and Eng. Chem., 42, 1398 (1950). ¹² E. I. W. Vervey, Zs. f. Krist., 91, 317, № 3—4 (1935). ¹³ Рентгеновские методы определения минералов глины, ИЛ, 1955, стр. 46. ¹⁴ К. М. Феодотьев, Сборн. Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения, Изд. АН СССР, 1946. ¹⁵ В. И. Лебедев, ДАН, 89, 335, № 2 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. КРИЧМАР

**НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ
МЕДИ В ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 14 XII 1956)

При изучении электрохимической полировки, как и других электродных процессов, сопровождающихся значительной концентрационной поляризацией, приходится сталкиваться с явлениями, природа которых непосредственно связана с формированием приэлектродного диффузионного слоя.

В. И. Лайнер⁽¹⁾ указывает на наличие более или менее резко выраженного скачка напряжения на кривых потенциал — время при электрохимической полировке меди в растворах ортофосфорной кислоты. При поддержании на ванне постоянного напряжения мы наблюдали аналогичные явления на кривых сила тока — время.

При анодном растворении меди в ортофосфорной кислоте на вольтамперных кривых наблюдаются максимумы в начале площадки предельного тока. Форма кривой в области предельного тока зависит от методики снятия кривой⁽²⁾. В рассматриваемом в настоящей работе случае анодного растворения меди в фосфорной кислоте нестационарные процессы в период формирования прианодного слоя связаны в основном с диффузионным переносом вещества в приэлектродной области, так как в сильно концентрированных растворах H_3PO_4 (8—15 мол/л) вследствие значительной вязкости (10—60 сантипуаз) конвективный перенос вещества в процессе электролиза, вероятно, играет второстепенную роль.

Механизм диффузионной кинетики для случая нестационарного процесса у катода в неподвижном электролите при заданной силе тока описан Андом и Левичем⁽³⁾. Для рассматриваемого здесь случая задача может быть решена аналогичным путем.

Граничные и начальные условия для уравнения молекулярной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

следующие:

$$1) C(0, y) = 0; \quad 2) \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{I}{nFDS} = \text{const},$$

где C — концентрация меди в растворе; I — сила тока; S — поверхность электрода; D — эффективный коэффициент диффузии.

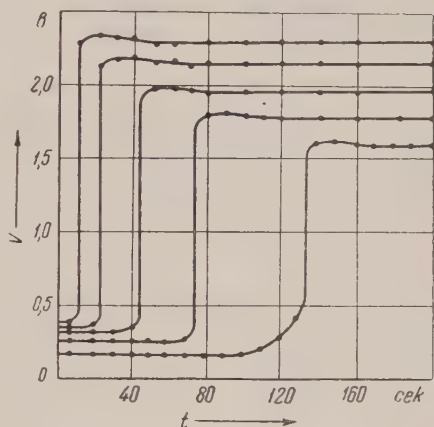


Рис. 1. Зависимости I от t . Концентрация H_3PO_4 15 мол/л

Введем новую переменную:

$$u = C_n - C, \quad (2)$$

где C_n — концентрация насыщения. В новой переменной краевая задача имеет вид:

$$1) u(0, y) = C_n; \quad 2) \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{y=0} = \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{I}{nFD};$$

вид основного уравнения (1) не меняется.

В таком виде граничные и начальные условия нашей задачи совпадают с условиями для катода, поэтому можно сразу воспользоваться решением, предложенным Сандом и Левичем для катода:

$$u = C_n - \frac{2I}{SnF} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} e^{-y^2/4\pi D} + \frac{2Iy}{SnFDV\pi} \int_{y/2\sqrt{Dt}}^{\infty} e^{-z^2} dz. \quad (3)$$

Подставив в (3) значение u , получим

$$C = \frac{2I}{SnF} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} e^{-y^2/4\pi D} + \frac{2Iy}{SnFDV\pi} \int_{y/2\sqrt{Dt}}^{\infty} e^{-z^2} dz. \quad (4)$$

Изменение концентрации продуктов реакции непосредственно у анода будет выражаться формулой

$$C = \frac{2I}{SnFV\pi} \sqrt{\frac{t}{D}}. \quad (5)$$

Выше указывалось, что в рассматриваемом случае концентрация вещества у поверхности анода не может беспредельно возрастать. После достижения концентрации насыщения происходит скачок потенциала и начинается новый процесс (газовыделение). В зависимости от заданной в системе силы тока скачок потенциала наступает в различные промежутки времени: чем выше сила тока, тем быстрее исчерпывается активность у анода и наступает скачок потенциала.

На рис. 1 представлен ряд типичных кривых потенциал — время получающихся при анодном растворении меди в H_3PO_4 при условии $I(t) = \text{const}$.

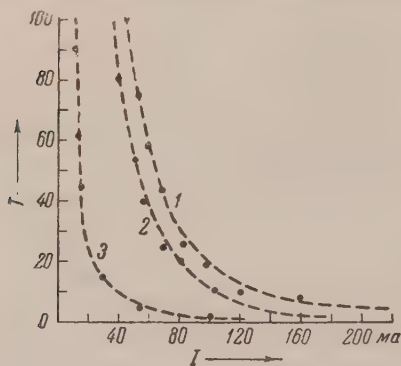


Рис. 2. Зависимости T от I . 1—8 мол/л; 2—10 мол/л; 3—15 мол/л

На рис. 2 представлены кривые зависимости времени наступления скачка потенциала T от заданной в системе силы тока, построенные по уравнению

$$T_n = \left(\frac{SnFC_n}{2I}\right)^2 \pi D; \quad (5a)$$

точки — экспериментальные данные. При этом принято, что порядок коэффициента диффузии продуктов реакции такой же, как и у молекул кислоты. Коэффициент диффузии вычислен из уравнения Стокса — Эйнштейна по данным для вязкости растворов H_3PO_4 (4). Концентрация насыщения найдена экстраполяцией зависимостей величины предельного тока от концентрации продуктов реакции в растворе из (5)*.

Величины постоянных, входящих в уравнение (5a), для исследованных концентраций электролита, приведены в табл. 1.

* Так как предельный ток для случая электрополировки меди в H_3PO_4 , как было показано в (5), подчиняется зависимости: $i = nFD(C - C_0)/\delta$, где C — концентрация продуктов у поверхности, а C_0 — в общем объеме, то в пределе, когда концентрация в общем объеме достигла насыщения, имеем $i = 0$ и $C = C_n$.

Из приведенных данных видно, что для высоких концентраций H_3PO_4 естественнo-конвективный перенос вещества заторможен большой вязкостью раствора, для расчета времени наступления скачка потенциала больше приемлема формула Санда и Левича. Для концентраций H_3PO_4 выше 6 мол/л это уравнение не пригодно, так как в этих условиях значительно возрастает естественнo-конвективный перенос вещества.

На основании рассмотренных представлений о роли нестационарных процессов в процессе анодного растворения металла можно дать следующее объяснение появлению максимумов на вольт-амперных кривых при электрополировке меди в фосфорной кислоте. Обычный метод снятия вольт-амперных кривых заключается в последовательном изменении на определенную

величину разности потенциалов на зажимах ванны с одновременной (или последующей) регистрацией силы тока. При таком методе снятия электрод приходит от каждого предыдущего замера в новое электрохимическое состояние уже частично поляризованным. Интенсивность поляризации каж-

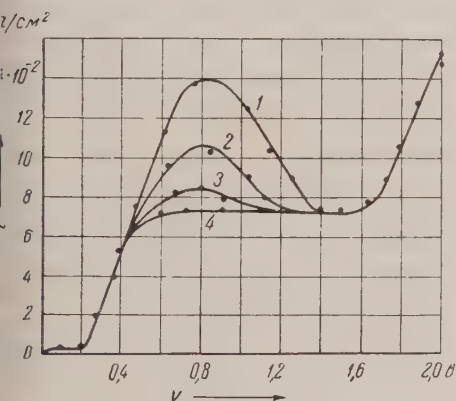


Рис. 3. Зависимости I от V . Продолжительность поляризации: 1—10 сек.; 2—20 сек.; 3—30 сек.; 4—4 мин.

та зависимость наглядно иллюстрируется следующим экспериментом.

На рис. 3 представлен ряд вольт-амперных кривых, полученных для M раствора H_3PO_4 . Точки этих кривых получены следующим образом: каждый раз анод подвергался электролизу при соответствующем потенциале течение строго определенного времени, после чего ток прерывали, электрод деполяризовали и проводили следующий замер при новом значении потенциала. Из рисунка видно, что высота максимума закономерно убывает увеличением продолжительности поляризации, а при сравнительно большом значении T максимум на кривой отсутствует.

Днепродзержинский
азотно-туковый завод

Поступило
25 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Лайнер, Электрохимическая полировка и травление металлов, 1949. П. М. Федаш, В. П. Галушко, Научн. зап. Днепропетровск. гос. ун-в., **37**, 1817 (1951). ² В. Г. Левич, Физикохимическая гидродинамика, 1952, стр. 103; V. Levich, Acta Physicochim. URSS, **19**, 133 (1944); H. J. S. Sand, Phil. Mag., **1**, 45 (1904). С. И. Скляренко, Н. В. Смирнов, ЖФХ, **25**, 24 (1951). ³ С. И. Кричар, ДАН, **100**, 481 (1955).

Б. И. ЛОСЕВ, И. Е. ЭЛЬПИНЕР и А. Н. МЕЛЬНИКОВА

О ПРОЦЕССЕ ГАЛОИДИРОВАНИЯ УГЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 XII 1956)

Вопросы галоидирования углей приобрели актуальность в последнее время в связи с тем, что извлечение редких элементов из углей осуществляется преимущественно путем галоидирования последних. Однако на сегодняшний день только отсутствуют точные сведения о механизме галоидирования, но малоэффективными остаются еще методы, предлагаемые для его осуществления. Так, например, крайне медленно протекает реакция галоидирования углей при атмосферном давлении и комнатной температуре. Низкий процент присоединенного хлора или брома дают также методы, предусматривающие проведение процесса галоидирования под давлением и при высокой температуре реакционной смеси.

Процесс галоидирования углей является гетерогенным. Он имеет место на границе раздела двух фаз: твердый уголь — жидкий или газообразный галоид. Естественно, что более выгодные условия галоидирования могут быть обеспечены методами получения твердой фазы в состоянии большей дисперсности — увеличением ее общей поверхности. Наряду с этим на скорость реакции галоидирования должно оказывать влияние повышение химической активности реагирующего галоида. Этим требованиям в значительной степени удовлетворяет примененный нами новый способ галоидирования угля — использование ультразвуковых волн. Под действием ультразвуковых волн во много раз ускоряется реакция соединения галоидов с углем, значительно увеличивается выход реакции.

В настоящем сообщении будет показано, что процесс бромирования протекает при относительно мягких условиях озвучивания, т. е. при сравнительно небольшой интенсивности ультразвуковых волн. Кроме того, наблюдения показали, что под действием ультразвуковых волн ускоряется реакция с углем не только жидкого брома, но и газообразного хлора.

Мы пользовались пьезокварцевым ультразвуковым генератором. Источником ультразвуковых волн служила круглая пьезокварцевая пластинка диаметром пластинки 50 мм; частота колебаний ультразвуковых волн 380 кГц; их интенсивность 8 в на 1 см² излучающей поверхности. Контактной жидкостью между излучателем и предметом озвучивания являлась вода. Распространение ультразвуковых волн сопровождалось появлением вспучивания или небольшого фонтана на поверхности воды. Колба с реакционной смесью погружалась в «ультразвуковую» фонтан. О проникновении ультразвуковых волн в сосуд свидетельствовали быстро (почти мгновенно) возникающая дегазация озвучиваемой жидкости и появляющаяся на поверхности жидкости внутри колбы рябь. Расстояние реакционного сосуда от излучателя 15—16 см.

В случае бромирования реакционный сосуд содержал 7 г угля и 21 г Br₂ в 50 мл дистиллированной воды. После озвучивания уголь отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на содержание брома. Количество при-

единенного к углю брома определяли микрометодом, разработанным в Институте горючих ископаемых АН СССР: навеска угля 6—12 мг сжигается в кварцевой трубке в токе кислорода; продукты сжигания улавливаются раствором КОН и H_2O_2 , в котором затем определяется содержание брома титрованием по методу Фольгарда.

Таблица 1

Бромирование длиннопламенного угля под действием ультразвуковых волн *

	Условия опыта	Продолжит. бромиров.	Т-ра в °C	W^a	A^c	C^f	H^g	Br_2
Исход. уголь	—	—	—	3,04	12,50	81,56	6,63	—
2 г угля и 27 г Br_2 в 50 мл воды	Безозвуч.	20 час.	0	1,78	3,82	42,3	2,75	50,84
То же	» »	7 мин.	20	2,91	11,68	73,7	5,79	2,68
» »	Озвуч.	7 мин.	20	2,87	7,01	43,41	2,85	47,3

* W^a — влага в угле в вес. %; A^c — зола сухого угля в вес. %; C^f — углерод в горючей массе угля в вес. %; H^g — водород в горючей массе угля в вес. %; Br_2 — бром в вес. % в расчете на сухой уголь.

Из результатов исследования приведенных в табл. 1 видно, что за 7 мин. бромирования при комнатной температуре присоединено к углю 2,68 вес. % брома (в расчете на сухой уголь), а при такой же продолжительности бромирования в поле ультразвуковых волн 47,3 вес. % брома. За 7 мин. бромирования при указанной интенсивности ультразвуковых волн присоединяется к углю столько брома, сколько его присоединяется в течение 20 час. при 0° без озвучивания. Иными словами, процесс бромирования под действием ультразвуковых волн протекает в 160 раз быстрее, чем в обычных условиях.

Процесс хлорирования углей нами проводился при медленном введении в реакционный сосуд газообразного хлора — 2 пузырька газа в секунду. При таком способе пропускания газа через реакционную смесь (7 г длиннопламенного угля в 50 мл дистиллированной воды) присоединялось 2,98 вес. % хлора (на сухой уголь) (количество хлора определяли по описанному выше микрометоду). Однако процент этот значительно увеличивается, если хлорирование осуществляется в поле ультразвуковых волн (табл. 2).

Как показывает таблица, с увеличением продолжительности озвучивания увеличивается количество хлора, прореагировавшего с углем. За 20 мин. в поле ультразвуковых волн прореагировало почти в 2,5 раза больше хлора, чем за такой же промежуток времени без озвучивания.

Каков механизм установленного нами ускорения процессов галоидирования углей в поле ультразвуковых волн? Известно, что ультразвуковые волны обладают диспергирующим действием, обусловленным, вероятнее всего, механическими силами, возникающими при зарождении и захлопывании кавитационных пузырьков. Значительные механические силы развиваются также, по-видимому, при совпадении частоты пульсации возникающих пузырьков газа с частотой ультразвуковых колебаний (явление резонанса). Однако для выявления заметного диспергирующего эффекта требуются длительные экспозиции ультразвука. При анализе описываемых фактов необходимо считаться с возможностью возникновения, согласно кавитационной электрохимической теории ультразвуковых химических

Таблица 2

Хлорирование длиннопламенного угля под действием ультразвуковых волн

Условия опыта	Продолжит. хлориров. в мин.	Количество хлора в вес. % (на сух. уголь)
Без озвуч.	20	2,98
Озвуч.	10	3,48
»	20	6,91

реакций — возможно появление активированного галоида в результате диссоциации молекул в кавитационных полостях. Возможность диссоциации молекул йода с последующим его восстановлением в поле ультразвуковых волн была установлена еще в 1950 г. ⁽³⁾. Необходимо также помнить, что в кавитационной полости в результате расщепления «активированных» молекул воды имеет место появление продуктов, обладающих окисляющим действием ^(4, 5).

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
2 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. И. Лосев, Сборн. Тр. Всесоюзн. заочн. политехн. инст., 1954. ² М. И. Шен-бор, Укр. хим. журн., 18, 3 (1952). ³ И. Е. Эльпинер, М. Ф. Колесников, ДАН, 75, № 6 (1950). ⁴ R. O. Prudhomme, P. Grabor, J. Chim. Phys., 46, 323 (1949); M. Haissinsky, R. O. Prudhomme, J. Chim. Phys., 47, 925 (1950).

Н. П. ВОСКРЕСЕНСКАЯ и Е. Г. ЗАК

О ПОГЛОЩЕНИИ КИСЛОРОДА ЛИСТЬЯМИ РАСТЕНИЙ В РАЗНЫХ УЧАСТКАХ СПЕКТРА

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 5 III 1957)

Скорость попадания в различные органические соединения углерода лекислоты, усвоенной в процессе фотосинтеза, неодинакова для коротковолнового и длинноволнового участков спектра физиологической радиации (¹). Остается однако неясным, чем обусловлены эти различия. На основании некоторых косвенных данных можно думать, что причиной является изменение окислительно-восстановительного режима фотосинтезирующих клеток в различных условиях освещения. Усиление синтеза глюкозы и аминокислот, накопление в опытах органических кислот и сдвиг компенсационных пунктов фотосинтеза в сторону более высоких освещенностей в коротковолновых лучах (^{2,3}) заставляет предположить, что в этих условиях имеет место усиление окислительных процессов, которое может быть связано с активацией поглощения кислорода листом. В настоящей работе сделана попытка прямого измерения скорости поглощения кислорода листьями в коротко- и длинноволновых лучах.

Работа проводилась в двух участках спектра физиологической радиации: 400—580 мμ («синий свет») и 580—700 мμ («красный свет»). Источники освещения и светсфильтры в опытах описаны ранее (³). Сравнение активности поглощения O₂ листьями в разных условиях освещения (темнота, красный и синий свет) производилось манометрическим методом, в аппарате Варбурга при 25°. Выделяющаяся СО₂ поглощалась 5%-м NaOH. Для прямого определения скорости поглощения кислорода листьями к свету необходимо было исключить фотосинтез. Однако нам не удалось помощью ядов выключить полностью у зеленых листьев фотосинтез, не травмируя дыхания. Поэтому, в качестве опытных объектов мы выбрали 15-дневные этиолированные проростки кукурузы (*Zea mays*), а также хлорофилльные участки листьев некоторых пестролистных форм растений*: *Codiaeum pictum* f. *Wellingtoniensis*, *Aspidistra elatior*, *Pandanus velitchii* hort. Два первых объекта имели желтые листья, два вторые — зеленые. Перед опытом листья пестролистных растений находились в обычных условиях освещения, на рассеянном свете.

В первом опыте сравнивалось поглощение кислорода на красном и синем свете одинаковой интенсивности ($30 \cdot 10^3$ эрг/см²·сек) и в темноте (табл. 1). Из данных, приведенных в табл. 1, ясно видно, что на красном свете и в темноте поглощение кислорода была практически одинаково. По-инному ли себя листья на синем свете. В этом случае поглощение кислорода было значительно выше, чем на красном свете и в темноте. Кривые (рис. 1) по-

Таблица 1

Влияние спектрального состава света на количество поглощенного кислорода (в мл на 10 см² листовой поверхности в 1 час)

Растение	Крас- ный свет	Синий свет	Темно- та
<i>Zea mays</i>	10,0	35,0	11,0
» »	17,0	42,0	15,1
<i>Codiaeum pictum</i>	35,0	43,0	33,1
<i>Aspidistra elatior</i>	22,0	52,0	22,6
<i>Pandanus velitchii</i>	11,0	21,0	—

* Авторы пользуются случаем выразить признательность Г. В. Микешину за предоставление им для опытов листьев некоторых пестролистных растений.

казывают, что увеличение интенсивности красного света даже в 10 раз не изменяет скорости поглощения кислорода. На синем же она непрерывно растет с увеличением интенсивности света. Если для $30 \cdot 10^3$ эрг/см²·сек. на синем свете она была выше в 1,5—2 раза (табл. 1), то при $70 \cdot 10^3$ эрг/см²·сек. разница с красным светом составляла уже 3—5 раз.

Вопрос о действии света на дыхание нефотосинтезирующих тканей и органов растений имеет давнюю историю. Наиболее полное эксперимен-

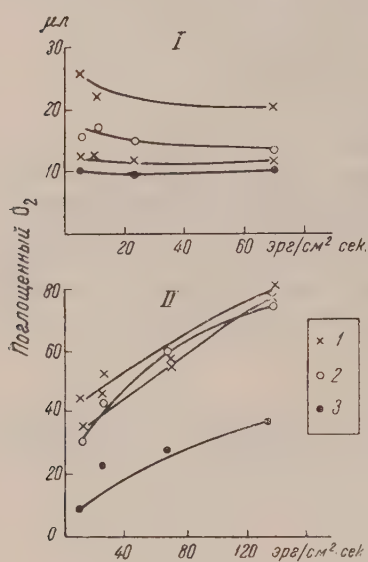


Рис. 1. Поглощение O_2 листьями при освещении красным и синим светом различной интенсивности. I—580—700 мμ, II—400—580 мμ. 1—*Aspidistra*, 2—*Zea mays*, 3—*Pandanus*

каротиноиды ответственны за активацию поглощения кислорода.

Ранее, объясняя возможный механизм действия качества света на путь усвоения углерода в фотосинтезе, мы указывали, что причина наблюдаемых различий возможно заключается в том, что в условиях наших опытов синий свет (400—580 мμ) поглощается не только хлорофиллом, но и каротиноидами, а также цитохромной и флавиновой системами, т. е. некоторыми терминальными оксидазами. В случае красного света активация этих систем исключается (2,3). Участие флавопротеиновых оксидаз в окислительных процессах, активируемых синим светом, наблюдали некоторые исследователи (6,7). Указаний же относительно возможного участия другой конечной оксидазы — цитохромоксидазы — в процессе активации поглощения кислорода синим светом у растений, мы не встречали. В то же время появляется все больше работ, указывающих, что цитохромная система, до последнего времени считавшаяся ответственной только за процесс дыхания, принимает какое-то участие в реакциях фотосинтеза (8–10). Это тем более вероятно, что в последнее время обнаружено гораздо более широкое распространение цитохромной системы у высших растений, чем это предполагалось ранее (11,12). В связи с этим мы попытались выяснить участие цитохромной системы в активации поглощения кислорода синим светом.

В I серии опытов в качестве источника цитохромоксидазы была использована суспензия зеленых и незеленых листьев кукурузы и аспидистры. Листья растирались в фосфатном буфере pH 7,17. К 3,5 мл суспензии (0,56 г сырого веса листьев) добавлялись цитохром C и гидрохинон; в отгнанный сосудик вносился 20%-й NaOH для поглощения CO_2 . Опыты проводились при 25° в сравнении красный свет—темнота и синий свет—темнота.

Красный и синий свет выравнивались по количеству падающей энергии.

Из данных табл. 2 видно, что как у зеленой, так и у незеленой суспензии обнаружена цитохромоксидаза (см. вариант «темнота»). Действие ее активировалось синим светом. Интересно отметить, что эта активация оказалась больше у зеленых, чем у незеленых листьев,—факт, который свидетельствует о том, что данные по активации поглощения кислорода, полученные на незеленых объектах, можно с полным основанием отнести и к зеленым и говорить об идентичности систем, участвующих в этом процессе. Что касается красного света, то естественно, что активации цитохром оксидазы там не обнаружено, поскольку она не имеет голос поглощения в этой области.

Для вычленения деятельности отдельных оксидаз в неповрежденном листе был использован также азид натрия. Яд, в концентрации 0,002 мол.

Таблица 3
Действие NaN_3 на поглощение кислорода листьями в разных условиях освещения

Вариант опыта	Количество O_2 , поглощенного за 60 мин.			
	красный свет		синий свет	
	в р.л.	в %	в р.л.	в %
Контроль	15,8	100	56,9	360
NaN_3	10,6	100	26,7	252

Подавление дыхания NaN_3 составило в красном свете 33%, в синем — 53%.

а счет отравления полифенолоксидазы и неактивированной светом цитохромоксидазы. Таким образом, и этот опыт свидетельствует об участии цитохромной системы в активируемом синим светом поглощении O_2 листом.

Однако наиболее прямым доказательством участия цитохромоксидазы в этом процессе являются опыты с отравлением цитохромоксидазы оксидом углерода (CO). При работе с CO мы употребляли неповрежденные бесхлорофильные листья растений. Опыты проводились манометрическим методом, в аппарате Варбурга. После часовых контрольных изменений, в сосудики выпускался ток 80% окиси углерода в смеси с воздухом. Через 40—60 мин. начинались вновь замеры поглощения кислорода. Данные представлены в табл. 4.

Мы допускали некоторые отступления от общепринятой методики при работе с CO в качестве яда для цитохромоксидазы, которые могли привести к уменьшению эффекта. Тем не менее, получены четкие данные. При действии CO в темноте подавление дыхания достигало, в среднем, 50%, а свету же большая доля угнетающего эффекта снималась. Это указывает

Таблица 2

Активность цитохромоксидазы в разных условиях освещения

Растение	Количество O_2 , поглощенного за 30 мин.				
	синий свет		красный свет		темнота*
	в р.л.	в %	в р.л.	в %	в р.л.
<i>Zea mays</i>					
зеленые листья	44,6	185	—	—	24,1
	—	—	32,4	82	39,2
	64,3	162	—	—	39,5
	—	—	50,8	93	54,2
этиол. листья	95	117	—	—	80,7
	—	—	69,9	100	69,4
<i>Aspidistra elatior</i>	95,3	112	—	—	85,1
зеленые листья	—	—	49,4	81	60,8
	—	—	51,6	71	72,7
белые листья	90,0	122	—	—	73,6

* Принято за 100 %.

инфильтрировался в этиолированные листья кукурузы (контроль — инфильтрация водой). Опыты проводились в сравнении: красный и синий свет, выравненные по энергии (табл. 3). Из данных табл. 3 видно, что действие азид натрия снимает активацию поглощения кислорода синим светом всего лишь на $\frac{1}{3}$ (360 и 252 %). Очевидно оставшаяся активация приходится на долю каротиноидов и флавопротеинов, поскольку азид натрия подавляет активность цитохромоксидазы и полифенолоксидазы, не затрагивая флавопротеиновых оксидаз (P_3). На красном свете подавление дыхания можно отнести

на наличие у наших объектов активной цитохромоксидазы и на ее большую роль в активации поглощения кислорода синим светом. Невосстановленная на свету доля дыхания должна быть отнесена за счет полифенолоксидазы, комплекс которой с СО не фотоактивен ⁽¹⁴⁾.

Таблица 4

Действие СО на поглощение кислорода листьями в темноте и на свету

Растение	Вариант опыта	Поглощение О ₂ в мл на 10 см ² поверхности листа за 60 мин.		% активации светом поглощения О ₂	% подавления дыхания	
		темнота	синий свет		темнота	свет
Zea mays этиолиров. листья	контроль	13,1	28,8	220		
	СО	7,0	25,8		47	11
	контроль	12,1	30,7	253		
	СО	8,2	26,2		33	15
Codiaeum	контроль	9,1	22,7	249		
	СО	3,1	15,1		66	34
	контроль	11,5	25,8	224		
	СО	5,8	22,3		50,0	14
Aspidistra	контроль	13,7	22,2	162		
	СО	7,6	16,1		45	28
Pandanus	контроль	30,6	72,6	237		
	СО	15,2	71,2		50	2
	контроль	11,5	32,5	282		
	СО	4,9	25,3		58	23

На основании полученного материала можно говорить о существовании различий в окислительно-восстановительном режиме для листа, освещаемого коротковолновым или длинноволновым светом. В наших опытах эти различия выражались в неодинаковой скорости поглощения листом кислорода. Ответственными за усиление поглощения кислорода в синих лучах являлись, очевидно, каротиноиды и конечные оксидазы — флавопротеины, а также цитохромная система. Хотя изменение скорости поглощения кислорода непосредственно констатировано на незеленых объектах, однако изменение окислительно-восстановительных условий наблюдается и для зеленых листьев, поскольку все системы, участвующие в этой реакции, присутствуют в зеленых листьях и, как показали опыты с цитохромоксидазой зеленой суспензии листьев, могут быть весьма активными.

Таким образом, можно предположить, что в основе усиления поглощения кислорода при освещении синим светом лежит фотохимическая реакция — поглощение света этого участка фотоактивными ферментами дыхательных систем, а также, очевидно, и каротиноидами. В результате фотохимической реакции, поставляющей дополнительную энергию указанным системам, должна иметь место их активация. В нашем случае это обстоятельство, по-видимому, и способствовало усилению поглощения клеткой кислорода, как атмосферного, так и образованного в фотосинтезе.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
5 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Воскресенская, Физиол. раст., 3, в. 1, 49 (1956). ² Н. П. Воскресенская, ДАН, 86, № 2, 429 (1952). ³ Н. П. Воскресенская, Тр. Инст. физиол. раст. им. К. А. Тимирязева АН СССР, 10, 129 (1955). ⁴ H. Föckler, Jahrb. wiss. Bot., 87, 45 (1938). ⁵ C. Monfort, G. Rosenstock, Zs. f. Naturforsch., 5b, H. 3, 171 (1950). ⁶ A. W. Galston, R. S. Baker, Am. J. Bot., 38, № 3, 190 (1951). ⁷ H. Seltman, Plant Physiol., 30, № 3, 258 (1955). ⁸ A. R. Krall, Physiol. Plantarum, 8, 869 (1955). ⁹ Н. М. Сисакян, И. И. Филиппович, Биохимия, 21, в. 1, 163 (1956). ¹⁰ А. А. Красновский, К. К. Войновская, Биофизика, 1, в. 2, 120 (1956). ¹¹ J. M. Daly, A. H. Brown, Arch. Biochem. and Biophys., 52, № 2, 380 (1954). ¹² Б. А. Рубин, М. Е. Ладыгина, Биохимия, 21, в. 3, 347 (1956). ¹³ В. Джеймс, Дыхание растений, ИЛ, 1956. ¹⁴ R. A. Morton, The Application of Absorption Spectra to the Study of Vitamins, Hormones and Coenzymes, London, 1942.

Ж. А. МЕДВЕДЕВ

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЧЕННЫХ S^{35} ВЕЩЕСТВ СЕМЯН ФАСОЛИ
В БЕЛКАХ И ОРГАНАХ РАСТЕНИЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ
В ТЕЧЕНИЕ ВСЕГО ПЕРИОДА ИХ РАЗВИТИЯ**

(Представлено академиком А. И. Опарным 4 III 1957)

Обычные аналитические методы не дают возможности проследить судьбу опасного питательного материала семян, выяснить, происходит ли его перераспределение между вновь образующимися листьями и репродуктивными органами растения или же он остается в тех органах, на построение которых был израсходован при прорастании. Вместе с тем представляет интерес и вопрос о том, какая часть исходного белкового семенного материала сосредоточивается в белках семян нового поколения. Исследования судьбы превращений запасных веществ семени в онтогенезе могут иметь некоторое значение для ряда разделов физиологии и биохимии растений, генетики и семеноводства. Исследование проводилось методом меченых семян, полученных от растений, сформировавшихся на питательной смеси, содержащей тот или иной радиоактивный изотоп, но выращиваемых, в свою очередь, на обычной нерадиоактивной питательной смеси. В качестве изотопа избрана радиоактивная сера, входящая главным образом в состав белков семян, в виду того, что она имеет период полураспада, сопоставимый с длиной вегетационного периода однолетних растений (87 дней). Наиболее подходящим растительным объектом для такой работы могут служить некоторые однолетние бобовые благодаря их крупным семядолям, накапливающим значительные количества меченых белков, и сравнительно короткому вегетационному периоду. Ниже публикуются данные, полученные в этом направлении для растений фасоли.

Летом 1956 г. в нескольких вегетационных сосудах Митчерлиха были проведены до созревания восемь растений фасоли, выросших на питательной смеси Гельригеля для песчаных культур, к которой при набивке сосудов была добавлена радиоактивная сера в количестве 1 мКи совместно с 1 г сульфатов. Полив сосудов проводился дистиллированной водой, и удельная радиоактивность серы в питательной смеси поддерживалась на постоянном уровне. В листьях удельная радиоактивность серы несколько снижалась в результате ассимиляции растениями сернистого ангидрида, которым загрязнен городской воздух. Растения развивались нормально, и не было отмечено никаких радиационных повреждений. К концу созревания с растений было собрано более 100 хорошо сформировавшихся семян — удельная радиоактивность серы в них была равна 82,5% от исходной удельной радиоактивности питательного раствора. При принятых нами в данном опыте условиях измерения (в чашечках площадью 4,5 см² на расстоянии 10 мм от окна торцового счетчика Т-25-БФЛ) общая радиоактивность семян к моменту их нового посева (через 2,5 мес. после сбора) была равна 40—50 тыс. имп/мин на 1 семя весом 0,25—0,40 г. Такая радиоактивность семян была вполне достаточной для того, чтобы учесть ее в органах растений нового поколения в течение всего периода их развития (80 дней).

Таблица 1

Распределение меченных S^{35} веществ семен в органах фасоли по фазам онтогенеза. Радиоактивность для всех проб (на 26 XI) выражена в имп/мин

Объект	Проростки			Бутонизация			Цветение			Созревание			Полная зрелость		
	сухой вес в 1 растении	радиоактив. на 10 мг сух. веса	общая активность на 1 растение	сухой вес в 1 растении	радиоактив. на 10 мг сух. веса	общая активность на 1 растение	сухой вес в 1 растении	радиоактив. на 10 мг сух. веса	общая активность на 1 растение	сухой вес в 1 растении	радиоактив. на 10 мг сух. веса	общая активность на 1 растение	сухой вес в 1 растении	радиоактив. на 10 мг сух. веса	общая активность на 1 растение
Опадающие семядоли	18	680	1088	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Корни	55	1336	7348	64	1095	7008	70	1123	7861	120	660	7920	—	—	—
1 пара листьев	88	2718	23918	91	2123	14319	88	1695	14916	100	919	9190	—	—	—
Стебли	52	1950	10140	90	1408	9972	147	770	11319	260	315	7098	—	—	—
2-й лист	7,5	1920	1430	48	972	4666	65	704	4576	66	350	2310	—	—	—
3-й лист	—	—	—	32	1066	3411	71	677	4806	96	290	2784	—	—	—
4-й лист	—	—	—	—	—	—	58	486	2819	76	423	3214	—	—	—
Соцветия	—	—	—	—	—	—	20	390	780	40	202	808	—	—	—
Бобы	—	—	—	12	1419	1343	15	515	773	23	380	874	—	—	—
Семена нового поколения	—	—	—	—	—	—	—	—	—	170	250	4250	—	—	—
семена на 1 растение	—	—	42934	—	—	45729	—	—	47850	—	—	38540	366	455	13980

Для посева было отобрано 80 более или менее одинаковых по весу семян, которые были высеяны в девять сосудов Митчерлиха. В каждый сосуд при набивке вносилось по 7,5 кг песка и питательная смесь Гельригеля увеличенной дозой сульфатов (2 г $MgSO_4$ и 0,5 г NH_4SO_4 на сосуд). Выращивание растений проводилось в период между 2 X и 19 XII 1956 г. при искусственном освещении люминесцентными лампами дневного света на 12-часовом дне. В этих условиях растения развивались в основном нормально, однако вследствие недостаточной освещенности не образовывали большой зеленой массы и обнаруживали замедленный прирост сухого вещества. При цветении и созревании наблюдалось значительное опадение завязей и недоразвитых бобов, в результате чего оставленных для последней пробы растений было собрано всего по два-три нормально развитых семени на одно растение. Большинство бобов содержало по одному семени. Пробы растений брались в течение опыта пять раз в различные фазы развития растений (по два сосуда в первых четырех пробах и один сосуд в 5-й пробе). Каждый сосуд обрабатывался отдельно. Растения расчленялись по ярусам листьев, корневые системы отмывались от песка. После высушивания растительный материал растирался и использовался для измерений общей радиоактивности. Белки выделялись из сухого материала экстракцией 0,5% NaOH, осаждались трихлоруксусной

ислотой, отмывались и сушились спиртом и эфиром. Ввиду малых количеств белка в некоторых пробах для измерений удельной радиоактивности белков использовались латунные чашечки малого формата (0,63 см²). Расчеты удельной радиоактивности белков проводились по уже описанной ранее методике (1). Несколько растений второй группы использовались для получения радиоавтографов (рис. 1). Данный опыт сравнивался с контролем, в котором изучался характер распределения S³⁵ (в форме метионина) в растениях при внесении изотопа в зону корней (рис. 2). Результаты первого опыта суммированы в табл. 1 и 2. Цифры представляют собой среднее из 2 измерений для каждого из сосудов.

Анализ полученных данных позволяет сделать ряд заключений о характере межорганного обмена серусодержащих соединений в растениях. При поступлении меченых сульфатов метионина в растения через корневую систему эти вещества накапливаются главным образом в молодых растущих частях (1-3). Контрольные наблюдения за поступлением в асоль S³⁵-метионина через корни в условиях данного опыта

показали такую же закономерность (рис. 2). Радиоактивные вещества семян расходятся в первый период роста, когда молодыми, растущими органами оказываются первые листочки, корни и стебель, сосредоточивающие в своем составе основную массу радиоактивной серы. Последующие ярусы листьев образуются за счет веществ питательного раствора и оттока меченых веществ

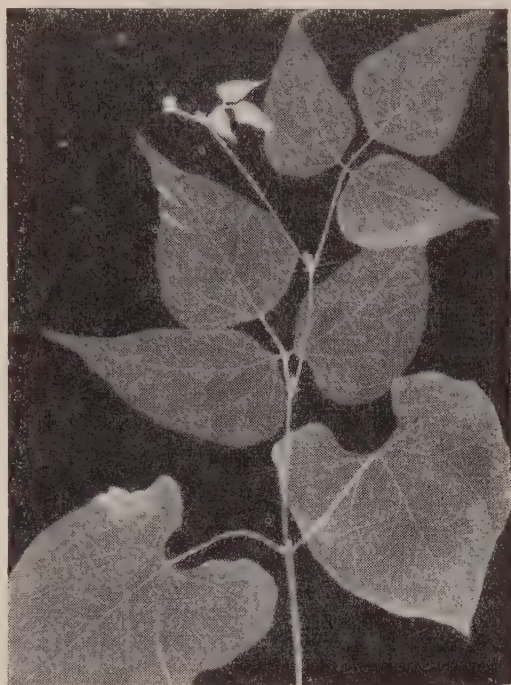


Рис. 1. Радиоавтограф фасоли месячного возраста, выращенной из семян, содержащих радиоактивную серу

Таблица 2

Удельная радиоактивность белков органов фасоли по фазам развития
(в имп/мин на 2 мг сухого белка)

Объект	Фазы развития					
	семена	проростки	бутонизация	цветение	созревание	полная зрелость
Исходные семена	1017					
Корни		525	405	284	330	—
1 пара листьев		708	545	556	406	—
Стебли		702	470	268	219	—
2-й лист		440	318	337	179	—
3-й лист		—	358	242	160	—
4-й лист		—	—	198	212	—
5-й лист		—	—	—	104	—
Соцветия		—	386	183	190	—
Бобы		—	—	—	160	—
Створки зрелых бобов		—	—	—	—	125
Семена нового поколения		—	—	—	—	191

из органов первой группы. Удельная радиоактивность белков и сухого вещества является показателем соотношения этих источников формообразования.

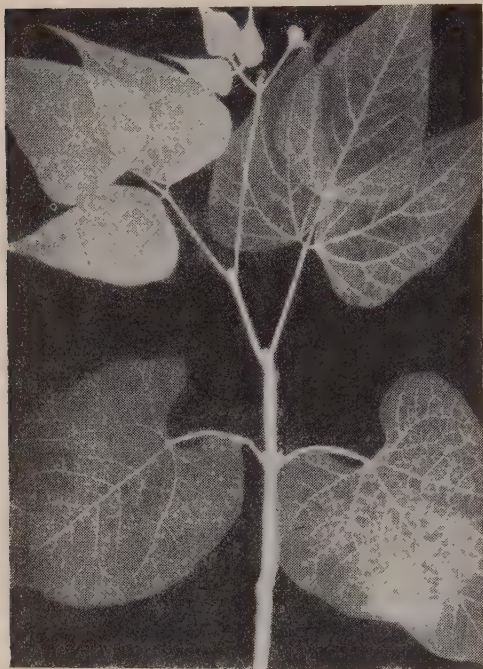


Рис. 2. Радиоавтограф фасоли через 30 часов после внесения в сосуды метионина S^{35}

Интересно отметить в связи с этим, что снижение удельной активности белков и радиоактивности сухого вещества за счет использования сульфатов питательного раствора оказывалось минимальным в корневой системе, которая являлась основным проводником серосодержащих соединений почвы. Непрерывный ток «балластной» серы через проводящую систему корней почти не снижал ее радиоактивности. Между тем показано, что внесенные в зону корней органические формы серы, например метионин, связываются главным образом в корневой системе и используются здесь для синтеза корневых белков. Сульфаты же слабо связывались в корневой системе (1, 2, 4). В опыте, представленном на рис. 2, радиоактивность сухого вещества корней через 30 час. после внесения в сосуды S^{35} метионина ($428 \mu\text{Ci}$) превышала таковую в листьях 1 яруса в 260 раз, в листьях 2 яруса в 39 раз и в листьях 3 яруса в 8 раз. В связи с этим очевидно, что в условиях нашего опыта из питательного раствора сера поступала в неорганической форме и продвигалась в надземные органы, не «перемешиваясь» с серосодержащими соединениями активной протоплазмы корней. Каждый новый орган растения содержал в большинстве случаев белки с меньшей удельной активностью, чем предшествующий, более старый орган. Исключение составляют соцветия в начале их образования и зрелые семена, сосредоточивающие в себе, несмотря на редуцированное плодообразование, почти 30% радиоактивности исходных семян. Удельная радиоактивность белков и сухого вещества бобов при созревании не понижалась, а повышалась. Это свидетельствует об оттоке в формирующиеся семена продуктов распада белков из 1 яруса листьев, обладающих относительно более высокой радиоактивностью. Если признать, что период полураспада (полураспада) белков в растениях равен нескольким дням (5, 6), то становится очевидным, что продукты распада белков при их самообновлении реутилизуются главным образом в местах их образования «повторно» и только часть их подвергается оттоку в другие органы.

Автор выражает благодарность Линь Тинь-ань и У Цзюню за помощь в работе.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
1 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Ж. А. Медведев, Е. А. Федоров, Физиол. раст., 3, 547 (1956).
² Ж. А. Медведев, У Цзюнь, Докл. ТСХА, в. 26, 273 (1956). ³ Ed. Hofmann, A. Süß, Naturwiss., 41, 506 (1954). ⁴ Г. М. Шавловский, ДАН, 91, 1213 (1953).
⁵ Ф. В. Турчин, М. А. Гуминская, Е. Г. Плышевская, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6, 66 (1953). ⁶ Ф. В. Турчин, М. А. Гуминская, Е. Г. Плышевская, Физиол. раст., 2, 3 (1955).

М. П. ПАВЛОВА

О ЗНАЧЕНИИ ПОЛИМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ РИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОБНОВЛЕНИЯ БЕЛКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИТОПЛАЗМАТИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 7 I 1957)

В связи со значением нуклеопротеидов как основы внутриклеточных структур ⁽¹⁾ и несомненным участием рибонуклеиновой кислоты (РНК) в биосинтезе белка ⁽²⁻⁶⁾ представляет интерес выяснение вопроса о том, в какой степени необходимо сохранение полимерного состояния РНК для нормального течения процессов дыхания, сопряженного с ним фосфорилирования и обновления белковых комплексов цитоплазмы.

В работе ⁽⁷⁾ в опытах с цитоплазматическим экстрактом было показано, что добавление к инкубационной смеси рибонуклеазы, деполимеризующей большую часть РНК экстракта, не приводит к снижению дыхания и сопряженного с ним фосфорилирования. Обнаруженный нами факт независимости этих процессов от присутствия в структурах полимеризованной РНК подтвержден в появившихся недавно работах ^(8, 9).

Тогда же ⁽⁷⁾, при изучении обновления фосфора РНК цитоплазматического экстракта с помощью P^{32} фракционирования РНК по

Шмидту—Таннгаузеру, было отмечено, что общая радиоактивность РНК в пробе с рибонуклеазой мало отличается от радиоактивности этой фракции контрольной пробы, несмотря на сохранение в полимерном состоянии в первом случае лишь небольшой части РНК. Удельная радиоактивность последней в результате резко возрастала.

Это наблюдение было истолковано в указанной работе как проявление метаболической неоднородности РНК экстракта, т. е. как следствие того, что обновлению P^{32} подвергается только та доля РНК, которая не затрачивается действием рибонуклеазы, а поэтому энзиматическая деполимеризация РНК не влечет за собой снижения скорости включения P^{32} в ее нуклеотиды.

За последнее время методика фракционирования нуклеиновых кислот по Шмидту—Таннгаузеру неоднократно подвергалась справедливой критике ^(10, 11). Это побудило нас проверить данные, полученные указанной методикой ⁽⁷⁾. С этой целью при той же постановке опыта мы сопоставили результаты фракционирования РНК: а) по оправдавшему себя методу Огура ⁽¹²⁾ (экстракция РНК 1 N хлорной кислотой) и б) по Шмидту—Таннгаузеру. Оказалось, что фракция РНК, выделенная согласно этому последнему

Таблица 1

Отношение пентозы к общему фосфору РНК, выделенной по методу Огура и методу Шмидта—Таннгаузера

№ опыта	Метод Огура			Метод Шмидта—Таннгаузера		
	исходная пентоза	контроль	с рибонуклеазой	исходная пентоза	контроль	с рибонуклеазой
6	1,05	1,10	1,05	0,65	0,62	0,55
7	1,02	1,12	1,02	0,60	0,43	0,31
9	1,09	1,12	1,04	0,80	0,72	0,60

методу, действительно сильно загрязнена посторонним фосфором*. Из табл. 1 видно, что благодаря присутствию постороннего фосфора молярное отношение пентозы к общему фосфору РНК, выделенной по методу Шмидта—Таннгаузера, значительно ниже единицы и уменьшается при инкубации,

Таблица 2

Удельная активность P^{32} фракции РНК цитоплазматических экстрактов, выделенной по методу Огура (инкубация при 37°)

№ опыта	Время инкубации в мин.	Удельная активность P^{32}	
		контроль	с рибонуклеазой
7	90	36,9	38,0
8	90	27,2	25,6
10	120	68,7	71,5

в особенности после действия рибонуклеазы. В то же время молярное отношение пентозы к фосфору в РНК, фракционированной по Огуру, остается близким единице во всех случаях (табл. 1).

Присутствие этого постороннего фосфора, обладающего относительно высокой удельной активностью, и привело нас в предыдущей работе к ошибочному выводу о метаболической неоднородности РНК цитоплазматического экстракта. На самом же деле общая радиоактивность пробы с рибонуклеазой снижалась в соответст-

вии с уменьшением количества полимеризованной РНК, т. е. удельная активность последней оставалась практически неизменной (табл. 2).

Вместе со тем для обновления белков экстракта сохранение полимерного состояния РНК, как показали специальные опыты, имеет первостепенное значение.

Цитоплазматический экстракт коркового вещества почки кролика приготавливался, как в работе (6), на калий-фосфатном буфере (0,1 М, рН 7,6—7,8) в отношении 1 : 2. В реакционную смесь входило: экстракта 0,8 мл; 0,1 М яблочной кислоты 0,2 мл; 0,05 М $MgCl_2$ 0,2 мл; 4 М $NaFO$ 0,1 мл; 10%-й глюкозы 0,05 мл; S^{35} (метионин) 0,1 мл (600 000—700 000 имп/мин.); рибонуклеазы (кристаллической, очищенной от следов протеолитической активности (6)) —от 3 до 5 мг белка в пробе; воды — до 2 мл. Инкубация в приборе Варбурга при 30 и 37° (табл. 3).

К некоторым пробам, не содержащим рибонуклеазы, добавляли цианид. Резкое торможение последнего включения метионина в белки экстракта указывает, что это включение является выражением истинно метаболического процесса, зависящего от нормального течения тканевого дыхания.

Как видно из табл. 3, деполимеризация РНК на 50—75% приводит к резкому замедлению обновления белков метионином (хотя прямой пропорциональности между этими двумя величинами отметить не удастся). В то же время добавление дрожжевой РНК (судя по ориентировочным опытам) в значительной степени ослабляет влияние рибонуклеазы на включение в белки метионина, причем деполимеризация РНК при этом не задерживается.

Таблица 3

Радиоактивность белка- S^{35} цитоплазматических экстрактов и содержание РНК в цитоплазматическом экстракте

№ опыта	Радиоактивность белка- S^{35} (отсч/мин·мг)			Количество РНК в мг пентозы на 1 мг белка		
	контроль	с рибонуклеазой	с рибонукл. в % к контролю	исходная пентоза	контроль	с рибонуклеазой
1	6,7	2,6	41,8	14,9	12,1	3,8
2	8,2	3,0	36,6	15,1	13,4	4,3
3	9,4	4,6	48,9	10,7	9,0	2,6
4	9,9	3,5	35,3	13,7	12,7	2,5
5	18,9	9,0	47,6	15,5	9,7	2,8
6	14,2	6,6	46,5	9,5	8,7	4,5
7	14,2	7,3	51,4	10,5	8,4	4,5
8	14,6	5,4	37,0	15,1	9,4	4,5

* Определение по методу Мейбаум (19).

Наши данные согласуются с результатами ряда исследований (^{6, 6, 13}), в которых также отмечается замедление обновления, биосинтеза белков после энзиматической деполимеризации РНК.

Значение РНК для обновления и биосинтеза белка становится все более очевидным. Однако при попытках конкретизации представлений об этой роли высказываются принципиально различные взгляды.

Некоторые исследователи полагают, что РНК является соединением макроэргическими фосфатными связями и может непосредственно поставлять энергию для биосинтеза белка (¹⁴⁻¹⁶).

Была обнаружена (¹⁴) способность АТФ в присутствии соответствующих энзимов перебрасывать фосфатные группировки на РНК с образованием соединения, легко расщепляемого апиразой. Не исключена возмож-

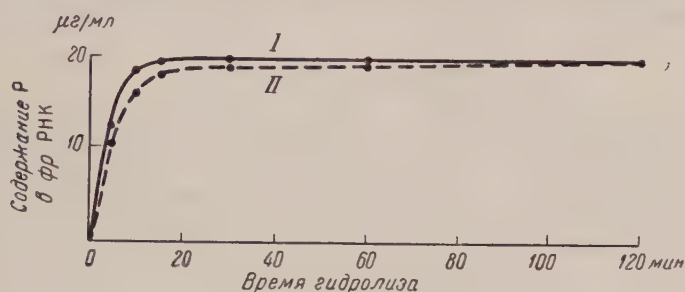


Рис. 1. Суспензия *Escherichia coli*. Кривые гидролиза фракции РНК в 1 N HCl (по фосфору). Предварительная инкубация бактерий в течение 10 мин. при 37°. I — убыль фосфора в отстое, — II — прирост неорганического фосфора в осадке после осаждения магниальной смесью

ость и обратной реакции. Однако, если даже и есть основание считать доказанным макроэргический характер добавочных фосфатных связей РНК (¹⁷), остается еще неясным, используется ли реально энергия этих связей в процессе синтеза белка.

По нашим прежним наблюдениям, во фракции РНК бактерий действительно можно обнаружить легко гидролизуемый фосфор, отщепляющийся в 1 N HCl за 5 мин. при 100° (рис. 1). Естественно допустить, что предполагаемые фосфатные «довески» сосредоточены именно в этой части РНК, и в случае их «расходования» в процессе синтеза белка — скорость их обмена с неорганическим P^{32} среды должна быть по крайней мере на один порядок выше, чем соответственно скорость обмена прочно связанных фосфатных остатков нуклеотидов РНК.

Если в сильно аэрируемую культуру *Escherichia coli* на мясо-пептонном бульоне, находящуюся в фазе логарифмического роста, т. е. интенсивно синтезирующую белок, внести неорганический P^{32} (1—2 млн. имп/мин за 150 мл), а затем через 5 и 10 мин. инкубации при 37° и достаточной аэрации отцентрифугировать на холоду клетки отобранных проб, отмыть от неорганического P^{32} и после этого подвергнуть фракционированию, то оказывается, что удельная радиоактивность легко гидролизуемого фосфора

Таблица 4

Отношение удельной активности легко гидролизуемого фосфора к удельной активности прочно связанных остатков нуклеотидов РНК из суспензии бактерий

№ опыта	Время инкубации в мин.	Продолжительность гидролиза в мин.				
		5	10	15	30	60
49	5	1,0	0,9	1,25	—	—
52a	10	1,37	1,05	1,09	1,23	—
63	10	—	1,71	1,76	1,25	—
316	120	—	0,95	0,90	1,0	1,3

НКР практически не отличается от удельной активности более прочно связанных фосфатных остатков нуклеотидов РНК. То же самое обнаруживается и при более длительной инкубации бактерий с P^{32} — до 2 час. (табл. 4).

Следовательно, в данной постановке опыта мы не получили указаний в пользу представления об особой роли лабильных фосфатных остатков РНК в процессе биосинтеза белка.

Гораздо более вероятной нам кажется другая подкрепленная прямыми опытами (^{13,18}) точка зрения, согласно которой вхождение в макромолекулу белка различных аминокислот обуславливается специфическим взаимодействием последних с определенными участками полинуклеотидной цепи РНК.

Приношу благодарность В. С. Шапоту за предложенную тему и руководство работой.

Поступило
14 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Воробьев, В. С. Шапот, Биохимия, 18, 603 (1953). ² Ж. Браше, Усп. совр. биол., 29, 140 (1950). ³ Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., 31, 38 (1951). ⁴ E. F. Gale, J. P. Folkes., Biochem. J., 55, 11 (1953). ⁵ V. Allfrey, M. M. Daly, A. E. Mirsky, J. Gen. Physiol., 37, 157 (1953). ⁶ Р. С. Zamechik, E. B. Keller, J. Biol. Chem., 209, 337 (1954). ⁷ М. В. Павлова, ДАН, 92, 641 (1953). ⁸ Ch. U. Lover, A. Leninger, J. Biophys. Biochem., 1, 89 (1955). ⁹ Y. Skreb-Guilcher., Biochem. et Biophys. Acta, 17, 599 (1955). ¹⁰ Т. Н. Иванова, Н. И. Правдина, ДАН, 95, № 4, 845 (1954). ¹¹ J. M. Davidson, R. M. Smellie, Biochem. J., 52, 594 (1952). ¹² M. Ogur, G. Rosen, Arch. Biochim., 25, 262 (1950). ¹³ E. Gale, J. P. Folkes. Nature, 175, 592 (1955). ¹⁴ С. Е. Бреслер, Усп. совр. биол., 30, 90 (1950). ¹⁵ Р. В. Хесин, Биохимия, 17, 664 (1952). ¹⁶ S. Spiegelman, M. D. Камен. Science, 104, 581 (1946). ¹⁷ С. Е. Бреслер, Х. М. Рубина, Биохимия, 20, 740 (1955). ¹⁸ E. Gale, J. P. Folkes, Nature, 173, 1223 (1954). ¹⁹ В. В. Мейбаум, Биохимия, 10, 353 (1945).

П. Л. БЕЗРУКОВ

ОБ ОСАДКАХ ГЛУБОКОВОДНЫХ ОКЕАНИЧЕСКИХ
ВПАДИН ИДЗУ-БОНИНСКОЙ, МАРИАНСКОЙ И РЮКЮ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 XI 1956)

Осадки глубоководных океанических впадин или желобов до настоящего времени изучены крайне слабо. По большинству впадин в литературе вообще нет никаких сведений о распределении донных осадков. В последние годы Институтом океанологии АН СССР были начаты работы по исследованию осадков Курило-Камчатской впадины и смежных частей впадин Алеутской и Японской (¹⁻³). В связи с изучением этих впадин возникла необходимость обследования и других глубоководных впадин северо-западной части Тихого океана.

Осенью 1955 г. на экспедиционном судне «Витязь» под руководством автора и капитана «Витязя» И. В. Сергеева были проведены комплексные океанологические исследования трех расположенных к югу от Японии глубоководных впадин—Идзу-Бонинской, северной части Марианской и Рюкю. При этих исследованиях, наряду с другими работами, был впервые собран, хотя и ограниченный, но весьма интересный материал по донным осадкам названных впадин.

Первая из этих впадин находится на продолжении к югу Японской глубоководной впадины по восточную сторону островных гряд Идзу и Бонин. Поскольку впадинам обычно даются те же названия, какие имеют сопряженные с ними островные гряды или хребты, эта впадина, по предложению Г. Б. Удинцева, изучавшего в экспедиции ее рельеф, названа Идзу-Бонинской. Распространять на нее название Японская впадина, как это принято в литературе, менее правильно. Впадина имеет близкое к меридиональному простираение и, как большинство других глубоководных океанических впадин (⁴), обладает плоским дном и крутыми склонами. Максимальная измеренная «Витязем» глубина Идзу-Бонинской впадины 9764 м, т. е. несколько больше приуроченной к этой впадине «глубины Рамапо», которая, по последним данным экспедиции на судне «Спенсер Ф. Берд» (⁶), равна 9611 м (а не 10375 м, как это считалось ранее). Обследованию подверглась южная часть впадины (к югу от 31° с. ш.).

На широте южного из группы островов Бонин (27° с. ш.) Идзу-Бонинская впадина оканчивается. Далее на ее продолжении, против островов Волкано, за порогом шириною около 100 км, (с минимальными глубинами над ним около 2800 м), начинается другая глубоководная впадина, которую можно рассматривать как северную часть Марианской впадины. Эту часть впадины иногда называют Бонинской впадиной (⁵), что является неправильным, поскольку она расположена уже к югу от островов Бонин и по видимому неразрывно связана с более южной частью Марианской впадины. На изученном ее отрезке (на юг до 23° с. ш.) она простирается на ЮЮВ и имеет почти плоское дно с глубинами до 7800 м и крутые склоны.

Впадина Рюкю протягивается по восточную сторону одноименной островной гряды и далее вдоль южного побережья Японии. Наибольшие глубины (7300—7500 м) во впадине Рюкю известны к югу от островов Окинава.

«Витязем» впадина была исследована в средней части, против островов Амами и Тогара. Наибольшая встреченная здесь глубина—около 6800 м.

Сбор проб осадков со склонов и со дна впадин производился с помощью прямооточной грунтовой трубки и трала. Всего здесь было проведено 7 тралений (на глубинах от 5500 до 9700 м) и получено 7 колонок донных отложений (с глубин от 3500 до 7676 м). Кроме того, большое количество колонок, траловых и дночерпательных проб было взято за пределами впадин— в области смежной части ложа океана, на пороге между Идзу-Бонинской и Марианской впадинами, на подводном цоколе островов Идзу, Бонин и Волкано и в северной части Филиппинского бассейна. Рассмотрим основные результаты проведенных исследований.

По западную сторону Идзу-Бонинской впадины на поверхности островной гряды, т. е. в проливах между островами, на их отмелях и в верхней части склонов широко развиты карбонатные осадки. На мелководьях они представлены коралловыми известняками и песками с примесью пирокластического материала, а ниже по склонам алевроитовыми илами. Среди последних выделяются глобигериновые илы и своеобразные илистые осадки, состоящие в основном из мельчайших обломков мадрепоровых кораллов. Карбонатные осадки распространяются по склону впадины до глубины 4000—4600 м. Ниже они переходят в коричневые (окисленные) бескарбонатные глинистые илы, типа «красной глины», содержащие тонкие прослои вулканического пепла и гравия пемзы. Подобные осадки были встречены в двух колонках на глубине 6065 и 7313 м (длина колонок 38 и 102 см). Распространение этих осадков на крутом склоне впадины неравномерное, и, как мы увидим дальше, здесь возможно нахождение участков дна, лишенных современных осадков.

На восточном склоне Идзу-Бонинской впадины трубка в одном случае вернулась пустая (с глубины 6149 м) с погнутым наконечником (вероятно попала на гальку или на выходы твердых пород), в другом—принесла (с глубины 5868 м) колонку коричневых бескарбонатных глинистых илов с прослоями пепла, размерности алевроита (длина колонки 87 см). Аналогичные илы были встречены и за пределами впадины; длина колонок при этом достигала 3—4 м.

На дне впадины было проведено три траления (на глубине 7300—9700 м), причем тралы принесли немного коричневого ила (в основном он промылся при подъеме) и большое количество неокатанных кусков и глыб (до 30 см в диаметре) плотной коричневатой и серой, в отдельных кусках тонкослоистой глины, а также гальку пемзы и типичные вулканические лапилли. В некоторых кусках глины заметны следы донных оползней—срезание одними слоями других. Сами куски глины находятся в иле во вторичном залегании, вероятно также в результате оползней со склонов. Следует отметить, что куски подобной глины были встречены ранее и на дне Курило-Камчатской и северной части Японской впадин. В одном из тралов были обнаружены небольшие включения гидротроилита, что свидетельствует о неглубоком залегании на дне впадины осадков восстановительной зоны (в Курило-Камчатской впадине подобные осадки располагаются уже на глубине от 2 до 15 см от поверхности дна). На крутых же склонах впадины обнажение их в результате оползней весьма вероятно.

В области порога между Идзу-Бонинской и Марианской впадинами на глубине около 2800 м встречены карбонатные осадки (глобигериновые илы), а ниже по склонам (на глубине 5200 м) коричневые глинистые илы с прослоями пепла. На отмелях островов Волкано развиты разнообразные карбонатные осадки.

На восточном склоне северной части Марианской впадины трубка принесла (с глубины 5591 м) небольшую колонку твердой коричневой глины, а современных илистых осадков не встретила. На дне впадины было взято две колонки; в одной из них (с глубины 7676 м) мощность современных осадков (мягких коричневых илов) равнялась всего 1—2 см, а под ними

залегали плотные черно-коричневые глины, в другой (с глубины 7132 м) — получена колонка коричневых глинистых илов с тонкими прослойками пемпы, размерности алевроита (длина колонки 68 см). Тралы со дна Марианской впадины принесли большое количество обломков (до 32 см в диаметре) плотной коричневатой глины с марганцовистым налетом на поверхности, а также гальку и глыбы пемзы волокнистого строения. Происхождение глиняных «катунов» здесь вероятно то же, что и на дне Идзу-Бонинской впадины. В одном из них обнаружены ходы сверлящих животных. Подобные ходы встречались в глиняных «катунах» и на дне Курило-Камчатской впадины.

На дне впадины Рюкю были взяты две колонки (с глубины 5594 и 6785 м). В первой из них под маломощным (9 см) слоем коричневого глинистого ила вскрыты плотные серые глины с примесью песка и гальки пемзы, во второй под такими же илами (17 см) встречены голубовато-серые глинистые илы с прослоями вулканического песка и алевроита (длина колонки 227 см). Эти илы находятся уже в условиях восстановительной зоны осадков. При травлении во впадине собрана галька пемзы, а на наибольшей глубине (6810 м) также куски глины, аналогичные описанным из других впадин. С удалением от впадины в глубь Филиппинского бассейна мощность коричневых илов возрастает более, чем до 3,5 м (основание их не достигнуто), а с приближением к островной гряде и уменьшением глубин появляются карбонатно-алевритовые илы, переполненные фораминиферами.

Таким образом, в распределении осадков во всех трех обследованных впадинах установлены общие черты. В верхних частях их склонов отлагаются разнообразные карбонатные осадки. Ниже глубины 4500—5000 м они отсутствуют, и осадки практически бескарбонатны. Отметим, что аналогичная картина была установлена и при изучении северной части подводного Гавайского хребта, у подножья которого на глубинах более 5000 м развиты бескарбонатные осадки, тогда как на его поверхности — глобигериновые илы (?). В нижних частях склонов и на дне впадины отлагаются коричневые (окисленные) глинистые илы (типа «красной глины»). Под ними на дне впадин (кроме Марианской) встречены серые глинистые илы восстановительной зоны. Повсеместно на дне впадин рассеяны обломки плотной более древней глины, вероятно, в основном, попавшие сюда с крутых склонов в результате донных оползней, хотя некоторые из них могли быть содраны тралом и с выступов дна. Развитию оползневых явлений на склонах впадин должно благоприятствовать расположение последних в сейсмически активных зонах.

Возникновение на склонах впадин оползней, сопровождаемых, видимо, суспензионными потоками, подтверждается также материалами по распределению водной взвеси. Сбор этих материалов производился по ранее разработанной на «Витязе» методике (⁸). В верхних слоях водной толщи взвесь в изученном районе повсеместно имела бледно-коричневатую окраску, тогда как в трех пробах придонной воды из Идзу-Бонинской и Марианской впадин (с глубин 6000—7000 м) она оказалась окрашенной в зеленый цвет. При этом мутность воды была резко повышенной. Поскольку придонные воды глубоководных впадин хорошо аэрированы, нельзя допустить, что изменение окраски взвеси на больших глубинах связано с вторичными процессами восстановления окисных соединений железа с поступающим на дно осадочным материалом. Более вероятно предположение о поступлении «зеленой» взвеси со склонов, в результате их подводной денудации при периодически возникающих оползневых процессах, приводящих к перемещению глинистых суспензий. Влияние суспензионных потоков (turbidity currents) на осадкообразование в глубоководных впадинах ранее отмечалось для впадины Пуэрто-Рико (⁹), и, вероятно, имеет место также в Курило-Камчатской впадине (²).

В связи с проявлением указанных процессов, а также в связи со сложностью рельефа и динамики вод на крутых склонах, накопление осадоч-

ного материала в глубоководных впадинах происходит неравномерно. Здесь широко распространены участки дна, лишенные современных осадков. Аналогичная картина была ранее установлена и в Курило-Камчатской впадине.

Весьма широкое распространение во всех трех впадинах и в смежных районах ложа океана имеет пирокластический материал — рассеянные в осадках галька и неправильной формы обломки пемзы, иногда вулканические лапилли, а также прослой среди глинистых илов вулканического пепла. Источником этого материала являются вулканы Японии а также Идзу-Бонинской и других островных гряд. В районах островов Идзу и Волкано известны недавние проявления подводного вулканизма. Так, вблизи Идзу-Бонинской впадины в 1952 г. произошло подводное извержение вулкана Мёдзин, сопровождавшееся волнами цунами ⁽⁹⁾. Пирокластический материал распространяется ветром и течениями на огромные расстояния. При работах «Витязя» плавающие куски пемзы неоднократно находились на поверхности океана вдали от берегов.

Следует отметить, однако, что для выделения в районе Идзу-Бонинской гряды сплошной полосы вулканогенных осадков, показанной на иностранных картах осадков Тихого океана ^(10,11), нет достаточных оснований. В области этой гряды наибольшее развитие имеют карбонатные осадки, а пирокластические имеют, по-видимому, более ограниченное распространение.

Изучение собранного материала позволяет выделить по меньшей мере три типа слоистости донных отложений глубоководных впадин. Первый тип — это микрослоистость плотных глин, встреченных в виде обломков на дне впадин. В этих глинах иногда наблюдается до 20 прослоев на 1 см. В современных глинистых осадках изученной части океана слоистость этого типа встречается редко, что пока не находит себе объяснения. Возможно, что она характерна лишь для осадков плейстоцена. Второй более распространенный тип — это макрослоистость, обусловленная чередованием глинистых илов и прослоев пирокластического материала — алевроитов, реже песков и гравия. Мощность этих прослоев во впадинах колеблется от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Иногда слоистость этого типа имеет ритмичный характер. Образование ее можно связывать с периодичностью как подводных землетрясений, вызывающих взмучивание пирокластического материала на склонах впадин, так и самих вулканических извержений. Третий тип слоистости выражается в смене по вертикали, а иногда и в переслаивании илов, окрашенных окисными и закисными соединениями железа и марганца. Возникновение этой слоистости связано с диагенетическими процессами в толще осадков и контролируется темпами осадочного материала и поступления в них органического вещества.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
29 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Л. Безруков, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 12, 97 (1955). ² П. Л. Безруков, Бюлл. Совета по сейсмологии, № 2 (1955). ³ Э. А. Остроумов, В. М. Шилов, ДАН, 106, № 3 (1956). ⁴ Г. Б. Удинцев, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 12, 16 (1955). ⁵ Морской Атлас, 2, 1953. ⁶ R. L. Fisher, Deep-Sea Res., 2, № 1 (1954). ⁷ П. Л. Безруков, Г. Б. Удинцев, ДАН, 103, № 6 (1955). ⁸ А. П. Лисицын, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 12, 62 (1955). ⁹ D. B. Ericson, M. Ewing, B. C. Heezen, Deep-Sea Res., 1, № 1 (1953). ¹⁰ S. Unoki, M. Nakano, Oceanogr. Mag., 4, № 4 (1953). ¹¹ H. U. Swerdrup et al., The Oceans, 1942. ¹² R. Dietz, Bull. Geol. Soc. Am., 65, № 12 (1954).

С. И. БЕНЕСЛАВСКИЙ
**КАРСТОВО-ДЕЛЮВИАЛЬНЫЙ ТИП
МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОКСИТОВ**

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 1 X 1956)

Многие бокситовые месторождения платформенного типа в СССР обычно связаны с отрицательными формами карстового происхождения. Залежи бокситов в этих случаях приурочены к карстовым воронкам, часто развивавшимся по контактам известняков с кристаллическими породами. В Енисейском кряже последние представлены амфиболитами, на Северном Казахстане — порфиритами. Строение залежей обычно сложное. Литологический состав бокситов чрезвычайно пестрый. Кроме обычно описываемых в платформенных месторождениях каменистой, рыхлой, глинистой и глиноподобной разновидностей бокситов, в состав залежей входят слюдистые и гидрослюдистые, каолинитовые и другие глины, а также кварцевые (маршаллитовые) и турмалиновые пески. Многие глины содержат в разном количестве свободный глинозем, обычно в форме гиббсита. В бокситах этих же месторождений постоянно присутствуют угли и древесина. Характерной чертой строения залежей такого типа является невыдержанность вещественного состава бокситов в горизонтальном и вертикальном направлениях. Рядом с бокситом, имеющим низкое содержание кремнезема и высокое глинозема, часто залегают глины с содержанием 20—25% SiO_2 или даже скопления кварцевого песка. Распределение литологических разностей бокситов, а также глиен в залежах не подчиняется какой-либо закономерности. Однако иногда можно установить связь между некоторыми разновидностями глиен и бокситами.

В Средне-Татарском месторождении Енисейского кряжа существует ряд взаимосвязанных пород от кварцево-слюдистых глиен, сохраняющих облик материнских актинолитов-слюдистых сланцев через кварц-каолинит-гидрослюдистые глины и кварц-каолинит-гиббситовую породу до гиббситового боксита. Под микроскопом наблюдается образование гидрослюды за счет слюды, а также гиббсита и каолинита по гидрослюде. Во многих образцах глиен наблюдается реликтовая структура кварцево-слюдистых сланцев, определяющаяся послойным распределением каолинита с гиббситом и кварца.

Это позволяет нам считать, что каолинит-гидрослюдисто-гиббситовые глины являются продуктами разложения кварцево-слюдистых сланцев. Обогащение породы глиноземом происходило одновременно с приобретением ею новых структурных черт. В породе образуются бобовидные скопления аморфного глиноземного вещества, постепенно превращающиеся в типичные бобовые. Образование бобовин в процессе латеритизации различных горных пород описывалось неоднократно.

Либбей, Лаури и Мэзон ⁽¹⁾ описали оолитовый железистый боксит из региона (США), содержащий включения измененных базальтов, а сам сравнивший многие черты текстуры этих пород. По Слайсу ⁽²⁾, боксит — латерит из Ниапи, Бельгийское Конго, образовавшийся за счет изменения банитов, имеет пизолитовую структуру. Обычно наиболее законченной бобовой структурой обладают высококачественные бокситы. Как правило,

содержание свободного глинозема в бобовинах много выше, чем в остальной части породы. В табл. 1 приведены химические анализы бобовин и цемента.

Таблица 1

Месторождение	№ пробы	Вещество бокситов	Содержание в %				
			п. п. п.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Средне-Татарское	T-22	бобовины	30,72	52,01	1,91	9,30	5,15
		цемент	22,34	45,52	21,18	8,76	1,85
Татарское	T-437	бобовины	11,1	20,88	1,89	59,61	5,36
		цемент	19,2	36,57	8,58	31,64	3,92
Татарское	T-2169	бобовины	26,50	44,0	1,18	24,74	3,07
		цемент	26,85	47,74	7,42	13,77	3,71
Фитспатрик Плэйс, Джорджия, США		бобовины	27,50	65,10	3,93	0,70	1,30
		цемент	18,07	44,52	34,73	1,15	0,50

рующего вещества из глинистых бокситов (алитов) различных месторождений.

Известное положение, что фракция тяжелых минералов в осадочных породах в течение их геологической жизни, особенно в процессе диагенеза, количественно уменьшается и обедняется по составу, верно также для бокситов. Количественные и качественные изменения терригенного комплекса, который входит в состав бокситов платформенного типа, отчетливо наблюдаются на тяжелых минералах. Эти последние представлены во всех платформенных бокситах ильменитом, турмалином, рутилом и цирконом. В Татарском месторождении Енисейского края к этим минералам присоединяются также анатаз, брукит, циркон-фаваз и тремолит. Сравнение состава фракций тяжелых минералов Татарских бокситов и вмещающих их амфиболитов, а также кварцево-сланцев, показывает, что ильменит, являющийся резко преобладающим тяжелым минералом в обеих последних породах, уступает в бокситах первое место рутилу. Изменения качественного состава фракций тяжелых минералов и соотношения между составляющими ее минералами определяется степенью изменения ильменита как основного ее минерала. Происходит окисление ильменита, а затем его разложение: образуются минералы сперва типа аризонита, затем типа лейкокосена — смесь аморфной окиси титана и окиси железа.

Многочисленные хорошо образованные мельчайшие призмы и иголки рутила и октаэдры анатаза являются новообразованиями в боксите в основном за счет двуокиси титана, освободившейся при разложении ильменита. В состав бокситов платформенных месторождений обычно входит кварц. Он может быть терригенным материалом, принесенным в бассейны бокситонакопления поверхностными водами, или осадочным продуктом после разложения кварцсодержащих кристаллических пород, попавших в карстовые воронки как делювий. Возможность второго способа накопления кварца в бокситах подтверждается в основном угловатой формой его зерен, отсутствием его окатанных зерен, преимущественно относящихся к одному типу — прозрачному — стекловидному, или матовому — молочному и т. п.

Нередко в бокситах Татарского месторождения наблюдаются линейно вытянутые скопления мелких обломочных зерен турмалина, представляющих, видимо, реликтовые образования — турмалиновые жилки в какой-то кристаллической породе, в настоящее время совершенно разложившейся и бокситизированной. Однако даже кварц и турмалин, являющиеся наиболее устойчивой частью кристаллических пород, подвергаются химическому разложению. Распространенным явлением в гиббситовых бокситах различных месторождений является коррозия терригенного кварца и замещение его гиббситом и сидеритом. Замещение во многих случаях проходит на

только полно, что наблюдаются только как бы псевдоморфозы агрегатов этих минералов по угловатым обломочным зернам кварца. Наблюдается также замещение гиббситом турмалина. В бокситах Татарского месторождения часто встречаются гнезда почти порошковатого кварца, иногда с вкрапленностью такого же турмалина, или самостоятельные скопления турмалиновой дресвы, которые представляют не что иное, как делювий кварцевых кварцево-турмалиновых жил, в большом количестве наблюдающихся среди кристаллических пород, развитых в районе месторождений бокситов. В бокситах Киргитейского месторождения наблюдаются обломки железистых ланцев. Распределяется этот материал в залежи в общем беспорядочно, по всей мощности, однако увеличиваясь количественно к бортам воронок, особенно к той, которая представляется кристаллической породой. Таким образом, устанавливается, что в составе бокситов платформенного типа значительную роль играет терригенный материал, представляющий либо непосредственно делювий пород района месторождений, либо остаточный материал после его полного разрушения и дезинтеграции в местах бокситообразования, какими являются карстовые воронки.

В настоящее время нет данных о том, скапливался ли делювий в карстовых воронках относительно свежим или же разложившимся, в виде латеритизированных пород, однако активное замещение кварца и турмалина гиббситом позволяет считать, что даже свежие и устойчивые против химического выветривания породы могут перерабатываться в алюминатной среде. По нашему мнению, многие из месторождений бокситов платформенного типа, например Инисейского кряжа или Акмолинской области, в общем осадочного происхождения, должны быть выделены в особый карстово-делювиальный тип. Широкозем в бассейны бокситонакопления, которыми являлись карстовые воронки, привносился как в растворах, так и механическим путем в виде обломков алюмосиликатных минералов и делювия алюмосиликатных кристаллических пород. Алюминатные растворы играли активную роль, воздействуя на терригенный комплекс, о чем свидетельствуют широко распространенные процессы замещения гиббситом различных минералов.

Поступило
13 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. W. Libbey, W. D. Lowry, R. S. Mason, Econ. Geol., 41, № 3 (1946).
M. Sluys, Ann. Soc. Geol. Belg. Bull., 69, № 5 (1946). ² I. W. du Preeg, Col.
Geol. and Miner. Res., 3, № 3 (1953).

С. Н. ГУСЕВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО БИОСТРАТИГРАФИИ ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ НИЖНЕГО КАРБОНА ВОСТОЧНОГО СКЛОНА СРЕДНЕГО УРАЛА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 19 XI 1956)

При геологических работах, проводимых в области распространения нижнекаменноугольных отложений на восточном склоне Среднего Урала, пользуются преимущественно стратиграфической схемой, разработанной Л. С. Либровичем, а впоследствии детализированной А. А. Прониным. Мною, по предложению А. А. Пронина, была выполнена обработка фауны брахиопод верхне-визейских и намюрских отложений, значительно расширившая существующие списки фауны по горизонтам, что в свою очередь дало возможность сделать выводы о возрасте верхних горизонтов в визе и намюре. С учетом новых данных эта схема представляется в следующем виде.

Турнейский ярус. Отложения турнейского яруса на восточном склоне Среднего Урала были выделены лишь за последнее время при детальных геологических исследованиях А. А. Прониным. Ранее наиболее древними отложениями данного района считали угленосную толщу.

Визейский ярус. Отложения визейского яруса на восточном склоне Среднего Урала (C_1^v) подразделяются на две толщи: 1) угленосную — C_1^h и 2) надугленосную. Последняя сложена в основном карбонатными породами и подразделяется на три свиты: $C_1^{v_1}$, $C_1^{v_2}$ и $C_1^{v_3}$.

Свита $C_1^{v_2}$ представлена грубообломочными или массивными известняками с обильной фауной гигантопродуктусов и колониальных кораллов *Syringopora*, *Lithostrotion* и др. В нижней части этой свиты, сложенной глинистыми известняками, встречены многочисленные тонкораковинные гигантопродуктусы типа *Productus* (*Gigantoproductus*) *mirus* Frs. Кверху эти породы сменяются толстослоистыми или массивными известняками, содержащими разнообразную фауну фораминифер, колониальных кораллов и брахиопод. По составу фауны эта свита параллелизуется с толщами *a*, *b* и *c* кизильской свиты Кизило-Уртазымского района, со свитой C_1^{2A} Полтаво-Брединского района, свитой C_1^{2A} Кизеловского района, частью с тульской и большей частью окской свиты Подмосковного бассейна, с зоной C_1^{ve} и C_1^{vf} Донбасса и с подзоной D_1 зоны *Dibunophyllum* Англо-Бельгийского бассейна и, таким образом, имеет средневизейский возраст. Мощность от 200 до 500 м.

Свита $C_1^{v_3}$. Отложения свиты $C_1^{v_3}$ постепенно переходят в осадки вышележащей свиты $C_1^{v_1}$, которая так же, как и первая, имеет широкое распространение на восточном склоне Среднего Урала. Сложена она известняками различного типа, редко мергелями. Основной характерной особенностью является массовое нахождение *Productus* (*Striatifera*) *striatus* Fisch. и *Palaeosmilia murchisoni* E. H. и резкое уменьшение родов *Syringopora* и *Lithostrotion*. Среди продуктид наблюдается сильное уменьшение числа представителей крупных гигантопродуктусов: *Productus* (*Gigantoproductus*)

Giganteus Mart., Pr. (*Gigantoproductus*) *maximus* M'Coу и др. и возрастает число видов, под родов *Dictyoclostus* и *Linoproductus*. По возрасту эта свита сопоставляется с толщей *d* кизильской свиты Кизило-Уртазымского района, свитой C_1^{2B} Полтаво-Брединского района, свитой C_1^{2B} Кизеловского района, стешевской и тарусской толщами серпуховской свиты Подмосковского бассейна, зоной C_1^{2g} Донецкого бассейна и подзоной D_2 зоны *Dibunophyllum* Англо-Бельгийского бассейна. Мощность от 200 до 300 м.

Свита C_1^{v4} сложена карбонатными породами, среди которых преобладают светлые неяснослоистые известняки. Ранее эти отложения включались в свиту C_1^{2B} (по схеме Либровича) и рассматривались как верхняя часть последней. Свита C_1^{v4} была выделена А. А. Прониным на основании литологических и фаунистических отличий ее от нижележащих отложений с *Productus* (*Striatifera*) *striatus* Fisch. По мнению А. А. Пронина, различие между свитами C_1^{v3} и C_1^{v4} в фаунистическом отношении значительно более резкое, нежели между свитами C_1^{v3} и C_1^{v4} . По возрасту отложения свиты C_1^{v4} сопоставляются с толщей *e* кизильской свиты Кизило-Уртазымского района. Мощность около 100 м.

Намюрский ярус. В отложениях намюрского яруса восточного склона Среднего Урала выделяют две свиты: нижненамюрскую C_1^{n1} и верхненамюрскую C_1^{n2} .

Свита C_1^{n1} . Отложения этой свиты представлены толщей многократно переслаивающихся обломочных терригенных и карбонатных пород. В этой толще среди ископаемых организмов отсутствуют формы, типичные для визейского яруса, появляются многие новые виды, и наблюдается большое сходство данного комплекса фауны по общему видовому составу с фауной верхних горизонтов разреза р. Шартымки. Мощность 150 м.

Свита C_1^{n2} . Отложения этой свиты представлены брекчиевидными известняками и известковистыми конгломератами с прослоями известняков. Для этой свиты характерны находки *Pseudostaffella antiqua* Dutk. и *Gastrioceras marianum* Vern. var. *Libr*. По возрасту свита C_1^{n2} соответствует отложениям верхнего намюра центральной части Русской платформы и Предуралья, выделенных в работах Д. М. Раузер-Черноусовой и Г. Д. Киреевой, пятому горизонту шартымского разреза, толще *f* кизильской свиты Кизило-Уртазымского района. Мощность 225 м.

В результате монографической обработки фауны брахиопод из верхней части нижнекаменноугольных отложений Алапаевского района, выполненной нами в течение последних лет, удалось установить, что в вышеизложенную схему целесообразно внести некоторые изменения, а именно, отложения самой верхней части визейского яруса, обозначенные, как свита C_1^{v4} отнести к нижнему намюру.

Данные изменения основаны на том, что в фауне брахиопод вышеуказанных отложений отчетливо выделяются три биостратиграфических комплекса*.

Первый комплекс, характерный для верхов визе (свита C_1^{v3}), представлен следующими видами: *Productus* (*Krotovia*) *spinulosus* Sow., Pr. (*Buxtonia*) *scabriculus* Mart., Pr. (*Echinoconchus*) *defensus* Thom., Pr. (*Thomasina*) *margaritaceus* Phill., Pr. (*Plicatifera*) *plicatilis* Sow., Pr. (*Plicatifera*) *mesolobus* Phill., Pr. (*Linoproductus*) *tenuistriatus* Vern., Pr. (*Gigan-*

* При выделении данных комплексов, кроме брахиопод, нами использованы и другие группы организмов, ранее определенных различными палеонтологами из этих отложений.

toproductus) latissimus Sow., Pr. (Gigantoproductus) edelburgensis Phill., Pr. (Striatifera) striatus Fisch., Pr. (Striatifera) magna Jan., Pr. (Productus, concinnus Sow., Pr. (Dictyoclostus) sulcatus Sow., Pr. (Pugilus) pugilis Phill.) Pr. (Antiquatonia) insculptus Muir-Wood, etc.

Данный комплекс характеризуется следующими особенностями: 1) обилием представителей подродов *Gigantoproductus* и *Striatifera*, причем среди представителей второго подрода преобладают мелкие формы; 2) обилием кораллов, характерных для верхов визе—представители рода *Palaeosmilia* и *Lithostrotion*, а именно: *Palaeosmilia murchisoni* E. H., *P. reguim* E. H., *Lithostrotion affine* Flem., *L. junceum* Flem.; 3) появлением представителей подрода *Dictyoclostus*. Брахиоподовый комплекс в целом является типичным для верхнего визе.

Второй комплекс брахиоподовой фауны, приуроченный к свите C_1^n , включает следующие виды: *Productus* (*Krotovia*) *spinulosus* Sow., Pr. (*Krotovia*) *semiglobosus* Jan., Pr. (*Krotovia*) *karpinskianus* Jan., Pr. (*Krotovia*) *rarituberculatus* Jan., Pr. (*Buxtonia*) *scabriculus* Mart., Pr. (*Buxtonia*) *scabriculus* Mart. var. *grandicostata* var. nov., Pr. (*Buxtonia*) *scabriculus* Mart., var. *tenuicostata* var. nov., Pr. (*Echinoconchus*) *punctatus* Mart., Pr. (*Echinoconchus*) *elegans* M'Coy, Pr. (*Echinoconchus*) *defensus* Thom., Pr. (*Striatifera*) *striata* Fisch., Pr. (*Gigantoproductus*) *edelburgensis* Phill. Pr. (*Linoproductus*) *undatus* Defr., Pr. (*Linoproductus*) *ovatus* Hall., Pr. (*Linoproductus*) *manturovi* sp. nov., Pr. (*Linoproductus*) *tenuistriatus* Vern., и др.

Характерными особенностями фауны данного комплекса являются: 1) расцвет и обилие фораминифер, брахиопод, пеллеципод, цефалопод, гастропод при резком уменьшении кораллов; 2) появление новых видов и вариантов брахиопод: *Productus* (*Dictyoclostus*) *lugovensis* sp. nov., Pr. (*Dictyoclostus*) *rejensis* Libr., представленный многочисленными экземплярами, Pr. (*Pugilus*) *lipinensis* sp. nov., Pr. (*Pugilus*) *formosus* sp. nov., Pr. (*Antiquatonia*) *neivaensis* sp. nov., Pr. (*Linoproductus*) *manturovi* sp. nov.; Pr. (*Linoproductus*) *undatus* Defr. var. *planata* var. nov. Pr. (*Buxtonia*) *scabriculus* Mart. var. *tenuicostata* var. nov., *Spirifer* (*Brachythyris*) *librovitschi* sp. nov., 3) впервые в этом разрезе появляются: *Productus* (*Krotovia*) *rarituberculatus* Jan., Pr. (*Krotovia*) *karpinskianus* Jan., Pr. (*Krotovia*) *semiglobosus* Jan., Pr. (*Krotovia*) *curvirostris* Schell., Pr. (*Linoproductus*) *undatus* Defr., Pr. (*Linoproductus*) *ovatus* Hall., Pr. (*Marginifera*) *subcarbonicus* Leb., Pr. (*Marginifera*) *schartimiensis* Jan., *Spirifer* (*Spirifer*) *bisulcatus* Sow., Sp. (*Spirifer*) *attenuatus* Sow., Sp. (*Brachythyris*) *ovalis* Phill.; 4) почти полностью исчезают представители характерных для визе подродов *Gigantoproductus* и *Striatifera*; 5) преобладающее значение имеют подроды *Linoproductus*, *Pugilus*, *Dictyoclostus*.

Как уже было сказано в стратиграфическом очерке, к нижней части свиты C_1^n мы относим толщу светлых массивных известняков, которую А. А. Пронин рассматривает как верхневизейскую (C_1^v). Основания к этому следующие:

1) появление в этой толще форм, неизвестных нигде в заведомо визейских отложениях, как, например, *Productus* (*Marginifera*) *subcarbonicus* Leb.;

2) появление форм, неизвестных в визейских отложениях, но близко сходных с известными из намюрских и более молодых отложений,—*Productus* (*Dictyoclostus*) *rejensis* Libr., Pr. (*Dictyoclostus*) *lugovensis* sp. nov., Pr. (*Krotovia*) *rarituberculatus* Jan., Pr. (*Krotovia*) *karpinskianus* Jan.;

3) появление форм, новых или сходных в той или иной степени с верхневизейскими, но несущих определенно выраженные прогрессивные признаки,—*Productus* (*Pugilus*) *lipiensis* sp. nov., Pr. (*Marginifera*) *schartimiensis* Jan.

Третий комплекс фауны приурочен к отложениям верхнего намюра (C_1^n).

Характерными особенностями его являются: 1) появление типичных верхнеямюрских фораминифер, как *Eostaffella antiqua* Dutk.; 2) появление *Gastrioceras marianum* Vern. var. Libr.; 3) появление своеобразных кремневых губок — *Uralonema karpinskii* Libr. Для брахиопод наиболее характерным является появление многочисленных *Productus* (*Dicryoclostus*) *postpinguis* sp. nov. и *Spirifer* (*Choristites*) *baschkiricus* Jan.

В результате проведенных исследований установлена полная возможность использования брахиопод для стратиграфического расчленения мощностей в довольно однородной в литологическом отношении карбонатной толще нижнего карбона восточного склона Среднего Урала. Выделены характерные комплексы брахиопод, позволяющие обоснованно проводить границу между визейским и ямюрским ярусами и подразделить последний на нижнюю и верхнюю части. Намечается возможность корреляции выделенных горизонтов по брахиоподам с соответствующими отложениями других районов. Эти результаты исследований будут иметь практическое значение при проведении геолого-разведочных работ (детальной съемки и бурения), поскольку брахиоподы являются группой ископаемых, наиболее обильно представленной в каменноугольных отложениях восточного склона Урала и доступной для определения в полевых условиях. Наконец, полученные данные дополняют и уточняют общую палеонтологическую характеристику ямюрского яруса, объем, границы и даже самая самостоятельность которого являются в последнее время предметом оживленной дискуссии.

Поступило
13 XI 1956

А. Е. КРИВОЛУЦКИЙ и М. М. МОСКВИН
НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
В ГОРНОМ ДАГЕСТАНЕ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 11 XII 1956)

Отложения среднего и верхнего миоцена уже давно известны в области Горного Дагестана, где они сохранились в виде изолированных незначительных островков на площади распространения верхнемеловых известняков. Д. В. Дробышевым ^(1,2) описаны выходы чокракских пород в прогибах Буцринской и Дарадинской синклинальных складок и мощная толща песчаников и песчанистых известняков-ракушечников среднего сармата в центральной части Акушинской синклинали (хребет Лес). Исследования, проведенные авторами в 1951—52 гг., позволяют несколько дополнить сведения о распространении миоцена в этой части Кавказа.

В осевом прогибе Акушинской синклинали над известняками маастрихтского яруса были обнаружены выходы тонкослоистой зеленовато-серой глины с линзовидными прослоями плотного известняка, в основании обогащенной хорошо окатанной известняковой галькой. В этих породах встречены остатки характерных чокракских ископаемых (все определения Б. П. Жижченко): *Nassa restitutiana* Font., *Bittium digitatum* Zhiz., *Venerupis* cf. *pseudoirus* Bog., *Trochus vestschensis* Usp., *Leda fragilis* Chemn., *Tornatina lajonkaireana* Bast.

Эти находки подтверждают высказанное Д. В. Дробышевым ⁽²⁾ предположение о наличии чокракских слоев в основании трансгрессивно лежащих третичных отложений района с. Акуши.

Второй, ранее неизвестный островок чокракских пород был найден на северо-восточном крыле Ходжалмахинской синклинали, к северу от с. Карлобко. Здесь на известняках датского яруса сохранился от размыва небольшой останец кавернозных известняков и ракушечников, содержащих плохо сохранившиеся остатки: *Cerithium cattleyae* Baily, *Arca* cf. *turonica* Duj., *Mytilus* cf. *fuscus* M. Hörn.

Приведенные новые данные свидетельствуют о более широком, чем это было известно ранее, распространении чокракских пород в Горном Дагестане, но не изменяют сколько-нибудь существенно имеющейся палеографической схемы этого времени.

В отличие от этого большой интерес представляет обнаружение в области развития мезозойских пород Дагестана караганских отложений, до того в этих местах совершенно неизвестных. Они встречены в виде значительного островка в осевом прогибе Ходжалмахинской синклинали, вытянутого полосой вдоль верхнего течения р. Хала-Горк. Здесь в овражке небольшого ручья, впадающего в р. Хала-Горк с юга, и в береговых обнажениях последней можно наблюдать в восходящем порядке следующий разрез:

Сг^м. 1. Известняк слабо глауконитовый белый, с редкими *Pseudofaster renngarteni* Schmidt. На размытой поверхности этих пород залегает

2. Алевроит светло-зеленого цвета с тонкими прослоями тонкозернистого кварцевого песка. В основании алевролит обогащается хорошо окатанной галькой верхнемеловых пород и переходит в рыхлый конгломерат. Видимая мощность 7—8 м

3. Выше, после небольшого перерыва, в склоне выступает мергель глинистый тонкослоистый неоднородного желтовато-серого цвета, распадающийся на ровные плитки. Содержит обильные остатки чешуи и реже скелетов рыб. В средней части слоя прослеживается горизонт мощностью около 20 см, состоящий из различно ориентированных мелкоплитчатых обломков мергеля Видимая мощность 1 м

4. Глина комковатая неоднородного зелено-серого цвета с почковидными стяжениями кавернозного известняка . . . Видимая мощность 0,40 м
Перерыв по мощности в несколько метров*

Более высокие слои разреза обнажаются ниже по течению р. Хала-Горк, в основании ее левого берега:

Глина зеленовато-серая с тончайшими прослойками тонкозернистого кварцевого песка и линзовидными прослоями светло-желтого мергеля. Встречается большое количество раковин *Spaniodontella pulchella* Bailly и чешуя рыб Видимая мощность 3 м

Общая мощность описанных пород достигает, по-видимому, нескольких десятков метров, более точное определение ее затруднено плохой обнаженностью этого участка. Остатки характерных караганских ископаемых встречены, как видно, только в верхней части толщи, возраст нижележащих слоев которой не может пока считаться вполне установленным. Не исключена возможность, что и здесь в основании третичных отложений имеются эквиваленты чокракских слоев.

Нахождение караганских пород в Горном Дагестане, в 25—30 км от современных границ их сплошного развития в области предгорий, несомненно, имеет большое значение для палеогеографических построений. Хорошая отсортированность и сравнительно тонкозернистый состав осадков свидетельствуют о накоплении их в значительном удалении от береговой линии. Последняя, очевидно, располагалась в то время еще далее к югу, т. е. в сторону осевой зоны Кавказского хребта.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. В. Дробышев, Изв. Геол. ком., 48, № 1 (1929). ² Д. В. Дробышев, Тр. Гл. геол.-разв. упр., в. 86 (1931).

А. А. ЧУМАКОВ и И. В. ГИНЗБУРГ

НОВАЯ РЕДКОМЕТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ПРОВИНЦИЯ НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 16 XI 1956)

По своеобразию типов редкометального рудопроявления Кольский полуостров представляет собою особую, не имеющую себе равных геохимическую провинцию. Наиболее актуальной, но в то же время исключительно сложной проблемой региональной геохимии для областей преимущественного развития кристаллических пород архея и протерозоя (Феноскандия, Канада, Прибайкалье, Украина и др.) является установление закономерностей проявления редких и рассеянных элементов и их природных соединений, генетически связанных с пегматитами древних интрузий гранитоидных магм. Только в неглубоко денудированных областях кристаллических щитов сохраняются наиболее удаленные от материнского гранитного очага многие практически ценные пегматитовые поля, в частности литиевые пегматиты и сопровождающие их многочисленные редкометальные минеральные ассоциации. Трудami А. Е. Ферсмана и его учеников были установлены некоторые важнейшие регионально-геохимические закономерности миграции и концентрации ряда элементов и их парагенетических групп, получивших широкую известность как крупнейшие месторождения полезных ископаемых в областях распространения гранитоидных комплексов докембрия. Кольский полуостров был отнесен А. Е. Ферсманом к единой Фено-скандинавской системе, характеризующейся общностью структурно-геологических, петрографических и некоторых геохимических черт и минеральных парагенезисов. Однако последние наши исследования позволяют выделить из этой обширной области ряд особых геохимических провинций и в частности редкометальную, преимущественно цезиево-литиевую геохимическую провинцию, территориально совпадающую с Кольским полуостровом. Характерной особенностью этой провинции являются наличие щелочно-гранитного и нефелин-сиенитового комплекса пород, проявление гранитоидных магм палингенно-метасоматического петрогенезиса и широкое развитие процессов гранитизации и щелочного метасоматоза. В этом хорошо изученном комплексе кристаллических образований долгое время не обнаруживались весьма важные и характерные ассоциации минералов и элементов, известных геохимических парагенов гранитных магм, — таких, как например, литий, цезий, рубидий, бериллий, тантал и ниобий, не считая тех месторождений их, которые пространственно и генетически связаны с палеозойским субвулканами щелочных пород Хибин и Луявурта.

Скоплений лития и цезия, по А. Е. Ферсману, можно было ожидать только в связи с более холодными пегматитовыми геофазами, возможность встречи которых в области кристаллических щитов и была менее вероятной. Однако, исходя из аналогии с месторождениями Швеции (Варутреск), А. Е. Ферсман намечал положительные прогнозы в отношении лития для всей северной окраины Балтийского щита (только тантало-ниобиевая ассоциация, столь характерная для нефелин-сиенитового комплекса палеозоя, не находила очевидной петрогенетической и геохимической связи с докемб-

ийскими гранитоидами, а потому и не могла быть предусмотрена в новых геохимических поисковых аспектах). Отсутствие этих геохимических ассоциаций в некоторых докембрийских геолого-петрографических формах, в пределах всей обширной северной окраины Балтийского щита, требовало своего научного объяснения. А. Е. Ферсман отмечал, что не обнаруженные пока на территории Кольского полуострова ассоциации рубидия, цезия и лития однако «являются по своему промышленному значению ведущими в горном хозяйстве Канадской части Северной Америки» (3), обладающей совершенно аналогичными геологическими и геохимическими чертами. Отсутствие литиевых пегматитов у нас можно было объяснить только наиболее глубоким эрозийным срезом докембрийских гранитоидных массивов и, следовательно, исчезновением всех периди- и даже телемагматических образований, представляющих наиболее удаленные и холодные фазы пегматитовых полей, в пределах которых концентрируются обычно литиево-цедреновые минеральные ассоциации. Поиски литиевых минералов в условиях геологических структур северной части Балтийского кристаллического щита следовало направлять, по мнению А. Е. Ферсмана, в районы опускания или особой тектонической обстановки. Именно в таких условиях, подчеркивал А. Е. Ферсман, был найден в Швеции тип литиевых месторождений, по минерализации пегматитов весьма сходный с пегматитами Манитоба в Канаде (4). Этот прогноз А. Е. Ферсмана был вскоре подтвержден авторами этой статьи: детальные структурно-геологические и петрохимические исследования щелочно-гранитных плутонов и их боковых пород докембрия, принадлежащих стратиграфически к свите Порос-озеро—Чундзь-ваари и к формации Кейв, увенчались открытием в 1947 г. первого в этой области литиевого месторождения, которому было присвоено имя акад. А. Е. Ферсмана. Супер-рудальные формации упомянутых стратиграфических подразделений оказались приуроченными к зоне погребенных разломов, крутых надвигов и воссинклинально-тропо-опусканий, переживших сложную складчатую-адинальную кинематику, сопровождавшуюся последовательными интрузиями габбровых и гранитных магм.

На основе правильного прогноза и дальнейшего структурно-геологического и петрохимического анализа всей многообразной серии суперкрупных формаций и интрузивных тел была положительно решена самая сложная проблема «белого пятна» в геохимической истории северной окраины Балтийского щита: за открытием первого месторождения сподуменовых пегматитов последовали открытия новых, представляющих естественное продолжение первого, в целом составивших геологически единое пегматитовое поле, приуроченное к особой структурно-геологической и литолого-стратиграфической формации, именуемой свитой Воронья—Порос-озеро. Структурно-геологическая позиция поля сподуменовых пегматитов и петрографические особенности рудовмещающих комплексов горных пород во многом сходны с широко известными подобными месторождениями.

Поле пегматитов, включающих керамические, слюдяные и редкометаллические их типы, залегает как правило среди глубоко метаморфизованной толщи вулканогенно-осадочного происхождения и отчасти в амфиболитизированных и альбитизированных габбро-лабрадоритах дайково-силлового типа. Среди вулканогенного субстрата устанавливаются породы с реликтовыми диабазовыми и миндалекаменными структурами, метаморфизованные амфиболиты и кварцевые порфиры, песчано-глинистые и кремнистые породы. Вся пегматитовая толща сложно дислоцирована, круто надвинута в направлении центрально-кейвской блокированной осевой структуры Кольского полуострова. Многократный региональный метаморфизм и интенсивные контактово-метасоматические процессы, связанные с гранитоидными интрузиями и пегматитами, явления магматического замещения и гранитизации почти полностью уничтожили первоначальные структуры рудовмещающих пород. Непосредственная пространственная связь редкометаллических пегматитов с материнскими гранитоидами пока нигде не установлена,

а вскрытые отдельные коренные выходы лейкократовых микроклиновых гранитов, встречающиеся среди рудовмещающих амфиболитов, обладают «холодными» контактами и представляют, по-видимому, эрозионно-тектонические «окна». В ореоле пегматитового поля и в непосредственном контакте с рудовмещающими породами (амфиболитами, габбро-лабрадоритами, кристаллическими сланцами) залегают олигоклазовые гранитоиды, более юные лейкократовые микроклиновые и щелочные граниты, а на значительном удалении от пегматитового поля — древние микроклиновые гранитоиды. С интрузивами щелочных гранитов в тесной пространственной генетической связи находятся редкоземельные пегматиты с амазонитом, представляющие корневые высокотемпературные фазы гранит-пегматоидного облика. Ранняя (первая) фаза кейвской щелочногранитной интрузии представлена мелкозернистыми субщелочными и щелочными гнейсо-гранитами, их мигматитами и инъекционными щелочными гнейсами. Наиболее молодыми гранитами Кольского севера являются щелочные граниты и гнейсо-граниты первой фазы интрузии: они явственно секут габбро-лабрадориты, среди которых залегают жилы сподуменовых пегматитов. В тесной пространственной и генетической связи с ранними субщелочными и щелочными гранитоидами, по А. А. Чумакову, находятся лейкократовые микроклиновые граниты, которые впервые были обнаружены и подробно изучены им на месторождении Потчемварака.

В пределах Воронье—Порос-озерской геологической структуры устанавливается последовательная связь лейкократовых гранитов с керамическими, слюдяными и редкометальными пегматитами разных типов. Сингенетичность лейкократовых гранитов и редкометальных пегматитов, выявленная авторами на одном из южных участков пегматитового поля, впоследствии была подтверждена и другими геологами на всех остальных разведанных месторождениях всей структурно-геологической зоны, включающей поле редкометальных пегматитов. Присутствие вблизи и в пределах структурно-металлогенетической зоны редкометальных пегматитов различных типов щелочноземельных и щелочных гранитоидов затрудняло разрешение вопроса о петрогенетической связи литиевых пегматитов с определенными интрузиями гранитов. Решение этого вопроса, однако, возможно, если предположить, что возбудителями палингенеза в зоне древних олигоклазовых гранитоидов была гранитная или щелочногранитная магма. Не исключается возможность образования субщелочных и лейкократовых гранитоидов путем взаимодействия габроидной и гранофировой магм ⁽⁵⁾.

Тела редкометальных пегматитов сохранились лишь среди тех реликтов вмещающих пород, которые приурочены к особым структурно-геологическим зонам опускания, пространственно разъединенным с телами материнских литиеносных гранитов региональными тектоническими нарушениями.

Поле сподуменовых пегматитов с перерывами прослеживается вдоль всей структурно-геологической зоны несогласия, трассируемой по контакту образований архея с воронье—порос-озерской свитой протерозоя—рифей (?).

Пегматитовые тела повсеместно имеют отчетливо выраженные следы посткристаллизационной деформации (катаклаза), местами они явственно блокированы и, как правило, приурочены к системам трещин скалывания, зафиксированных в амфиболитах и габбро-лабрадоритах. Обычным является встречное падение пластинообразных жил пегматитов относительно направления падения сланцеватости боковых пород.

Новые месторождения редкометальных-сподуменовых пегматитов Кольского полуострова по своим минералого-геохимическим особенностям относятся к типу натро-литиевых ⁽⁴⁾.

При оценке перспективности других районов Кольского полуострова на редкометальные-литиевые пегматиты следует принимать во внимание весь комплекс структурно-геологических и петрохимических данных. В первую

ередь это наличие вулканогенно-осадочных толщ, заключенных в древних анитных породах, присутствие исходных материнских гранитов и лейко-атовых гранитов, а также пегматитов керамических и слюдяных типов. адежным поисковым критерием является залегание редкометалльных пег-титов исключительно в метаморфизованных эффузивных и интрузивных новных породах. Для поисков редкометалльных пегматитов, открытия сле-их жил и расширения контуров известных месторождений, кроме методов, ычно используемых в разведочной практике, важное значение приобре-ет петрографический анализ околосильных образований. Эти последние держат характерные, сингенетичные с пегматитами, порообразующие аксессуарные минералы контакт-метасоматического генезиса, из которых тиевый амфибол-хольмквистит (²) прямо указывает на близость жил спо-меновых пегматитов. Распространение характерных метасоматических минералов подчинено объемно-пространственной закономерности, контро-лируемой мощностью, морфологией и степенью густоты пегматитовых жил, также вещественным составом и структурно-геологическими особенностями ковых пород и всего пегматитового поля. Сопровождающие литиевую минерализацию рассеянные элементы фиксируются в соответствующих мине-лах боковых пород и легко определяются спектральным и петрографиче-ским способами.

Изучение нового литиевого месторождения Кольского полуострова в авнении с хорошо известными подобными месторождениями в СССР и в за-убежных странах показывает, что по условиям геологического нахождения по некоторым минералого-геохимическим особенностям оно представляет бой тип комплексного редкометалльного пегматитового поля региональ-ного значения, отвечающего, по классификации А. Е. Ферсмана, редкоче-льной, преимущественно литиевой геохимической провинции.

Кишиневский государственный университет
им. С. М. Кирова
Кольский филиал Академии наук СССР

Поступило
15 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Гинзбург, Тр. Минерал. музея АН СССР, в. 7 (1955). ² А. И. Гинз-ург, И. В. Гинзбург, ДАН, 84, № 6 (1950). ³ А. Е. Ферсман, Полезные копаемые Кольского полуострова, Изд. АН СССР, 1941. ⁴ А. Е. Ферсман, Гео-мия, 4, 1939. ⁵ А. А. Чумаков, ДАН, 110, № 6 (1956).

А. Е. БАБИНЕЦ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕЩИННЫХ ВОД УКРАИНСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЩИТА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 23 VI 1956)

Украинский кристаллический щит характеризуется широко развитым, местами достаточно мощным осадочным чехлом. Несмотря на это почти повсеместно наблюдается водообмен с поверхностью, и поэтому состав вод, циркулирующих в трещинах выветривания массивных пород щита, отражает прежде всего особенности ландшафтно-климатических зон, в которых он расположен.

Северная часть щита, примерно до южных границ лесостепной зоны, находится под влиянием обильно-влажного климата Полесья и переменного климата Лесостепи. В трещинной зоне выветривания здесь распространяются пресные, гидрокарбонатные воды, весьма малой минерализации (до 0,5 г/л) в условиях Полесья и умеренной минерализации (0,6—1,0 г/л) в пределах лесостепной зоны.

В водах трещинной зоны северной части щита содержится от 2 до 6% растворенного газа. Состав газа углекисло-кислородно-азотный, причем преобладающим является азот (70—88%), сопутствующими — углекислота (8—20%) и кислород (3—18%). Содержащийся в водах углекислый газ частично привносится инфильтрующимися метеорными водами, а основное обогащение им связано с биогенными процессами. Формирование минеральной части подземных вод определяется растворением пород слабо-углекислыми водами.

Южная часть щита находится в условиях полусухого климата степей и поэтому характеризуется распространением минерализованных (до 5 г/л), преимущественно сульфатных вод, формирующихся под влиянием континентального засоления покровных отложений.

Воды трещинной зоны в южной части щита содержат от 2,5 до 4% растворенного газа. Состав газа кислородно-азотный, причем азот составляет 80—90%, кислород 8—20%, углекислота в большинстве случаев 2—3%. В Приазовской части щита в составе растворенного газа обнаруживается метан, что, видимо, свидетельствует о том, что на формирование состава вод и содержащихся в них газов оказывают влияние и анаэробные биохимические процессы.

Особые условия водообмена создаются в полосе осадочно-метаморфических пород Криворожской синклинали. Если в условиях трещинной зоны выветривания глубина проникновения вод составляет 60—80, реже 100—120 м от поверхности собственно щита и обычно только незначительно опускается ниже местных базисов эрозии, то в условиях Криворожья Ю. Г. Гершойг⁽²⁾ устанавливает зону гидратации на глубине свыше 1000 м. В глубоких шахтах, как правило, встречаются высоко-минерализованные галитные воды.

Таким образом, в условиях Криворожской синклинали в отличие от других районов щита создаются особые — бессточные, затрудненные для водообмена условия, способствующие захоронению подземных вод.

В отношении высоко-минерализованных вод Криворожья высказывались без детального изучения их состава предположения об их морском генезисе ⁽⁴⁾, сингенетичном с криворожской формацией образования за счет гидратации пород при метаморфизме ⁽³⁾, и о формировании их в результате авитационного расслоения ионов ⁽⁶⁾.

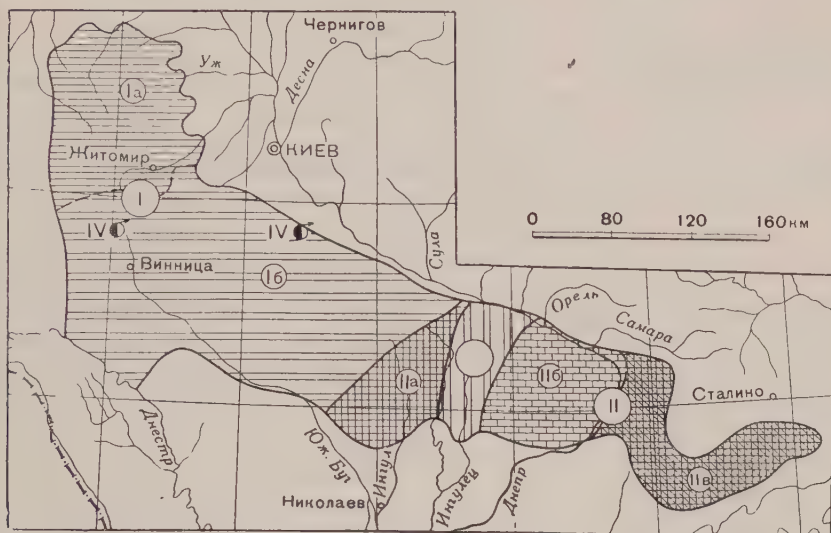


Рис. 1. Схематическая карта минерализации трещинных вод Украинского кристаллического щита. I — область пресных гидрокарбонатных углекислородно-азотных вод, формирующихся в результате растворения пород слабо-углекислыми водами: Iа — район вод весьма малой минерализации (до 0,5 г/л), находящийся под влиянием обильно-влажного климата Полесья, Iб — район вод умеренной минерализации (0,6—1,0 г/л), находящийся под влиянием переменновлажного климата лесостепи; II — область минерализованных, преимущественно сульфатных кислородно-азотных вод, формирующихся под влиянием континентального засоления покровных отложений: IIа — район сульфатно-гидрокарбонатных вод повышенной минерализации (1—2 г/л), IIб — район хлоридно-сульфатных вод с минерализацией, достигающей 5 г/л, IIв — район сульфатных вод с минерализацией, достигающей в отдельных случаях 5 г/л; III — область метаморфизованных гелиевых вод Криворожской геосинклинали с унаследованными признаками вод морского генезиса; IV — источники углекислых вод

Изучением проб рудничных вод, отобранных при любезном содействии Д. Нотарова из шахт Криворожья, в высокоминерализованных галитных водах (минерализация 72—81 г/л) устанавливается наличие брома (126—147 мг/л) и йода (0,3—1,0 мг/л). Отношение весовых содержаний хлора бром для этих вод составляет 329—344. В минерализованных водах содержится от 1,0 до 2,0 объемных процентов растворенного газа, состоящего главным образом из азота (70—88%), углекислоты (3—12%), кислорода (3—12%), гелия (0,16—1,43%).

Наличие брома и йода в метаморфизованных галитных водах Криворожья и относительно высокое содержание гелия в составе растворенных газов, являющегося относительным показателем времени захоронения вод, позволяют обосновать древнеморское происхождение галитных вод Криворожья. Эти воды можно увязать с трансгрессией понтического бассейна, достигавшего пределов Криворожья ⁽⁵⁾.

Последней разновидностью вод трещинной зоны кристаллического щита являются углекислые воды, встреченные скважинами в г. Хмельнике Винницкой области и г. Мироновке Киевской области.

Вода Хмельника, успешно используемая в лечебных целях, по составу минеральной части является гидрокарбонатно-хлоридно-натриево-каль-

циевой. Минерализация до 5 г/л. В воде содержится брома 0,007 мг/л и йода 0,048 мг/л. Хлорбромный коэффициент 16 500. Вода отличается высоким содержанием растворенного газа (более 20 об. %), состоящего преимущественно из углекислоты. Содержание последней характеризуется устойчивостью на протяжении 20 лет эксплуатации скважины и по измерениям, выполненным в различное время, составляет 0,7—0,8 г/л.

Вода Мироновки имеет гидрокарбонатно-магниево-кальциевый состав и минерализацию 2,5 г/л. Содержание углекислоты составляет 0,2 г/л.

Происхождение углекислоты в воде Хмельника следует считать метаморфическим, связанным с «омолаживанием», видимо в период альпийского тектогенеза выделяемой здесь В. Г. Бондарчуком (¹) зоны разлома. Это предположение можно обосновывать встреченными скважиной Хмельника эруптивными породами (габбро-диабазы), секущими мигматиты гнейсовой серии, наличием относительно «молодых» базальтов, обнаруженных в окрестностях Хмельника О. В. Крашенинниковой. Высокое содержание углекислоты в воде Хмельника и его относительное постоянство на протяжении длительного периода времени также говорят в пользу высказанного предположения. Нам кажется, что не исключено и влияние на происхождение углекислоты процессов радиоактивного распада, разрушающих органическое вещество, значительное содержание которого отмечается в воде Хмельника и Мироновки.

Таким образом, в трещинной зоне Украинского кристаллического щита устанавливаются:

1) воды, связанные с трещиноватостью выветривания, формирующиеся в условиях свободного водообмена под влиянием ландшафтно-климатических особенностей местности;

2) метаморфизованные воды с унаследованными признаками вод морского генезиса, встречаемые в осадочно-метаморфической толще пород криворожской синклинали;

3) углекислые воды, связанные с зонами древних разломов, видимо «омоложенных» в период альпийского тектогенеза, формирующиеся при участии вадозных вод и углекислоты метаморфического происхождения.

Особенности минерализации и распределения выделяемых генетически разновидностей трещинных вод Украинского кристаллического щита представлены на приводимой здесь схематической карте (см. рис. 1).

Институт геологических наук
Академии наук УССР

Поступило
21 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Бондарчук, Геол. журн. АН УРСР, 15, в. 3, 7 (1955). ² Ю. Г. Гершгойт, Геол. журн. АН УРСР, 3, в. 3—4, 185 (1936). ³ А. Е. Зеленко, С. Жарий, Разведка недр, № 15, 33 (1935). ⁴ К. Г. Маков, Геол. журн. АН УРСР, в. 1—2, 183 (1948). ⁵ Г. І. Молявко, І. Г. Підоплічко, Геол. журн. АН УРСР, 15, в. 1, 9 (1955). ⁶ Ф. А. Руденко, Тез. допові. III наукової сесії, КДУ, секція геології, 25, 1956.

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

Б. И. КУДЕЛИН

ОПЫТ РЕГИОНАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ЕСТЕСТВЕННЫХ РЕСУРСОВ
ГРУНТОВЫХ ВОД

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 14 XI 1956)

Картирование естественных ресурсов грунтовых вод больших территорий не может быть выполнено применением разведочных и опытных гидрогеологических работ по экономическим соображениям.

Другой метод решения заключается в генетическом расчленении гидроафа реки и выделения на нем той части, которая формируется за счет грунтового стока в реку. Грунтовый сток в реку и будет характеризовать естественные ресурсы грунтовых вод бассейна реки. Применение этой идеи на практике тормозилось отсутствием надежного метода расчета грунтового стока в реки в период половодья и паводков на реке. Главная трудность заключается в расчете грунтового стока в реки из водоносных горизонтов, гидравлически связанных с рекой (дренируемых руслом), который не поддается непосредственному измерению, как сток источников, выходящих выше порога воды (из водоносных горизонтов, не имеющих гидравлической связи с рекой). Автором установлено, что сток из водоносных горизонтов, гидравлически связанных с рекой, имеет прямо противоположную направленность, как сток из стока по сравнению с грунтовыми водами, не имеющими гидравлической связи с рекой, и с поверхностным стоком. В восходящей стадии половодья уровень воды в реке становится выше уровня грунтовых вод в прибрежной зоне, что приводит к образованию отрицательных гидравлических уклонов, препятствующих инфильтрации речных вод в берега. При спаде половодья зеркало грунтового потока вновь приобретает наклон к реке и происходит обратный сток грунтовых вод в реку инфильтровавшейся в берега речной воды. Явление инфильтрации речных вод в берега во время восходящей стадии половодья и возврат их в реку при спаде половодья мы называем береговым регулированием поверхностного стока. Общая продолжительность этого процесса занимает время, равное приблизительно общему периоду весеннего половодья. Береговое регулирование может быть представлено приближенным уравнением, которое справедливо для каждого створа реки:

$$-A + A' \cong 0, \quad (1)$$

где A — величина инфильтрации речных вод на единицу длины берега в восходящую стадию половодья (отрицательное подземное питание); A' — величина стока грунтовых вод в реку на единицу длины берега в нисходящую стадию половодья. Уравнение (1) показывает, что с точки зрения водного баланса половодья для каждого расчетного створа реки можно принимать грунтовое питание из гидравлически связанных с рекой водоносных горизонтов равным нулю. Для того чтобы считать грунтовый сток из водоносных горизонтов, гидравлически связанных с рекой, в замыкающем створе реки (т. е. по бассейну реки), необходимо иметь данные о времени начала и окончания половодья в верховьях бассейна и о скорости добегания воды. При определенных условиях развития половодья в замыкающем створе реки могут проходить транзитом грунтовые воды, дренированные в верхних частях

бассейна в то время, когда в створе измерительной станции грунтовый сток отсутствует. Методика такого расчета описана нами ранее (1). Схема расчле-

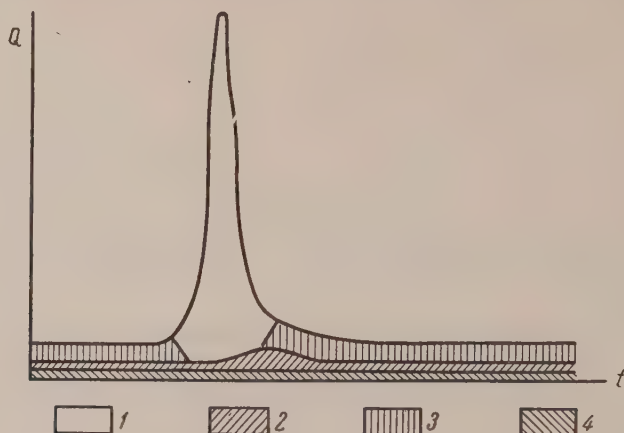


Рис. 1. Схема выделения подземного стока на гидрографе при смешанном грунтовом и артезианском питании реки: 1 — поверхностный сток, 2 — грунтовый сток из водоносных горизонтов, не имеющих гидравлической связи с рекой, 3 — грунтовый сток из водоносных горизонтов, гидравлически связанных с рекой, 4 — артезианский сток из восходящих источников, питаемых артезианским водоносным горизонтом, не имеющим гидравлической связи с рекой

нения гидрографа реки по генетическим видам питания, основанная на учете гидрогеологических условий речных бассейнов и режима подземного стока

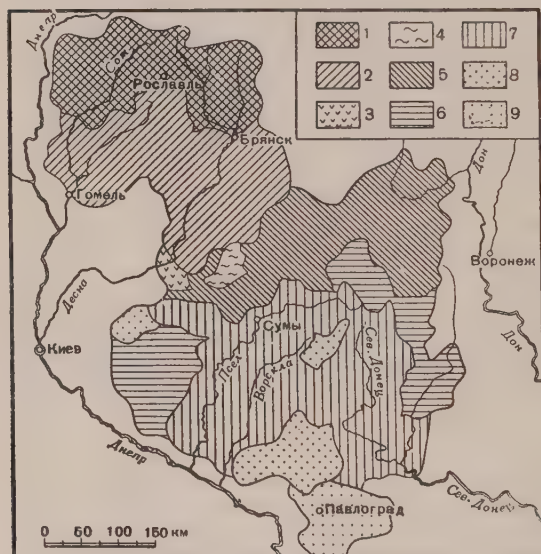


Рис. 2. Карта среднего годового грунтового стока в реки на территории Днепро-Донецкой впадины (в миллиметрах слоя). Слой грунтового стока в мм за год: 1 — больше 80; 2—80—70; 3—70—60; 4—60—50; 5—50—40; 6—40—30; 7—30—20; 8—20—10; 9—< 10

были построены карты, характеризующие распределение грунтового стока по территории (рис. 2—3). Кроме того, были построены карты изолиний ми-

в реки из всех водоносных горизонтов, дренируемых рекой, представлена на рис. 1.

Пользуясь указанной методикой, мы подсчитали грунтовый сток для обширной территории левобережной части бассейна Днепра и верхней части бассейна Северного Донца, на которой широко развита постоянно действующая гидрометрическая сеть, располагающаяся многолетними наблюдениями по речному стоку. Эта территория сравнительно хорошо изучена в гидрогеологическом отношении, что позволило установить источники подземного питания рек и найти количественное соотношение его отдельных видов.

Грунтовый сток был подсчитан по 30 створам, равномерно расположенным по территории, всего за 300 лет наблюдений (годопунктов). Затем

мальных и максимальных модулей грунтового стока. Все эти карты отражают средние данные за период наблюдений.

По большей части исследованной территории нам удалось получить многолетние ряды по грунтовому стоку. При этом выяснилось, что грунтовый сток имеет резкие годовые и сезонные колебания и хорошо выраженную зональность (ср. рис. 2,3). По бассейну р. Сож в створе Пропойск ($F = 17660 \text{ км}^2$) за 29-летний ряд наблюдений среднегодовая величина грунто-

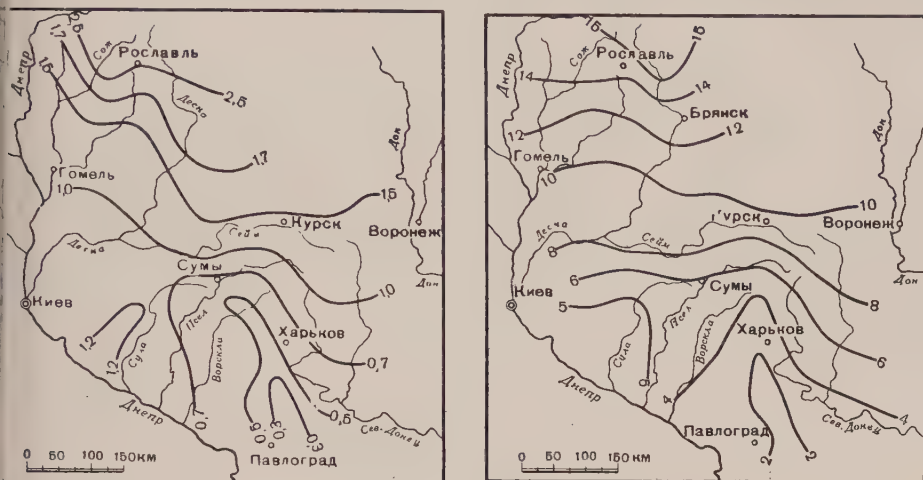


Рис. 3. Карта изолиний средних годовых модулей грунтового стока — в л/сек·км² (слева) и средних годовых коэффициентов грунтового стока — в процентах (справа) на территории Днепровско-Донецкой впадины

го стока колебалась от 47,0 мм (1901 г.) до 106,6 мм (1928 г.), т. е. 2,3 раза, а коэффициент стока от 7,8% (1901 г.) до 18,5% (1919 г.). Приблизительно такие же многолетние колебания грунтового стока наблюдаются в бассейнах рр. Десны и Сейма. Еще более значительная амплитуда колебаний грунтового стока в бассейнах южных рек, где, например, по бассейну Псел до створа Запселъе ($F = 22420 \text{ км}^2$) грунтовый сток за 13 лет наблюдений колебался от 5,0 мм (1939 г.) до 50,4 мм (1933 г.), т. е. более чем 10 раз при среднем значении 26,5 мм, а коэффициент стока — от 1,3% (1939 г.) до 7,7% (1933 г.), при среднем значении 5,4% и т. д.

Резкие годовые и сезонные колебания грунтового стока ставят вопрос о необходимости получения многолетних характеристик при оценке природных ресурсов грунтовых вод, что, как правило, нельзя осуществить обычными гидрогеологическими методами.

Величины грунтового стока, найденные методом расчленения гидрографа, характеризуют средние величины грунтового стока, отнесенные ко всей площади водосбора речного бассейна (до створа измерительной станции). Как региональная характеристика природных ресурсов грунтовых вод они отличаются удовлетворительной точностью. Никакие другие существующие в настоящее время способы не могут более точно дать для значительных территорий площадную характеристику грунтового стока. Вместе с тем метод расчленения гидрографа реки не исключает и не может заменить традиционных гидрогеологических исследований при решении вопросов водоснабжения конкретных объектов.

Произведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:
1. Метод генетического расчленения гидрографа общего стока реки может применяться в качестве метода для региональной оценки природных ресурсов грунтовых вод.

2. Этот метод дает возможность получить всестороннюю характеристику ресурсов грунтовых вод территорий с учетом сезонных и многолетних колебаний.

3. Метод расчленения гидрографа реки позволяет произвести региональную оценку естественных ресурсов грунтовых вод на основе обработки уже имеющихся материалов по гидрогеологическим съемкам и речному стоку без производства специальных разведочных и опытных работ. Это ставит на реальные основы задачу изучения естественных ресурсов грунтовых вод на обширных пространствах той части территории СССР, где развита постоянно действующая гидрографическая сеть и ведутся гидрометрические наблюдения на реках.

4. Карты естественных ресурсов грунтовых вод восполняют тот существенный недостаток, который еще имеется при изучении грунтовых вод, когда не находит должного отражения такая важнейшая характеристика, как количество грунтовых вод. Наряду с картами глубин залегания и химического состава грунтовых вод они будут способствовать более полному и всестороннему освещению водных богатств недр нашей страны.

Настало время, когда карты естественных ресурсов грунтовых вод должны войти в состав обязательных документов, даваемых в результате гидрогеологической съемки.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. И. Куделин, ДАН, 78, № 6 (1951).

В. И. РАДУШЕВ

О МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ТВЕРДОЙ ЧАСТИ СТОКА р. ДОНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 27 XI 1956)

Имеющиеся исследования стока р. Дона весьма немногочисленны и касаются главным образом общего и гидрохимического стока Дона (^{5, 10, 1, 2}). Между тем Дон питает Азовское море не только растворенными веществами, но и твердым материалом. О составе твердого стока Дона сведений почти нет. Некоторые данные об этом имеются лишь в работе Е. В. Громоуной (³). В связи с этим могут представлять известный интерес наши материалы о составе осадков, выносимых Доном в Азовское море.

Мы исследовали многочисленные пробы современного руслового аллювия и взвешенного в воде материала, отобранные в приустьевой части р. Дона на участке ст. Константиновская — Ростов до зарегулирования стока реки. Исследования осадков проводились комплексом методов с применением микроскопического, термического и рентгенографического анализов. Результаты исследований сведены в табл. 1, где приводится минералогический состав песчано-алевритовой и пелитовой частей осадков.

В составе твердого стока р. Дона обычно насчитывается около 40 минералов. Анализируя список минералов, легко заметить значительное разнообразие состава песчано-алевритовой фракции стока. Здесь наряду с устойчивым комплексом минералов (кварц, циркон, рутил и др.) присутствуют слабоустойчивые к выветриванию минералы, среди которых встречаются как подобразующие, так и акцессорные минералы (роговая обманка, пироксены, отит, апатит и др.). Последнее обстоятельство, вероятнее всего, объясняется сносом в русло реки обломочного материала из лессовидных пород бассейна Дона.

Лессовидные суглинки, как известно, в отличие от более древних осадков, размываемых Доном, содержат в значительном количестве аналогичный комплекс неустойчивых минералов, вынесенных в древнечетвертичное время из гляциальных областей сноса (^{6, 11, 12}). Этот вывод согласуется с мнением Н. М. Страхова о возможности привноса в современные осадки лимникового детрита с широко распространенных осадков четвертичного ледникового покрова, в составе которого находится масса тонкоизмельченного, но химически не измененного материала изверженных и метаморфических пород с обилием неустойчивых минералов (¹⁰).

Характерно почти полное отсутствие в изученных пробах закисных соединений железа (пирит, марказит, сидерит и др.). Это стоит в связи с высокой окисляющей способностью воды р. Дона. Абсолютное содержание кислорода в воде р. Дона колеблется от 7,29 до 15,5 мг/л. Степень насыщения воды кислородом изменяется от 63 до 113%; окисляемость воды около 4,6 мг O_2 / л (²). При таких условиях закисный комплекс минералов вряд ли может зафиксирован в сколько-нибудь значительных количествах. Средняя величина рН воды Дона колеблется от 7,5 до 7,9 (²). В этих пределах величины рН ион двухвалентного железа обладает большой растворимостью.

Среди глинистых минералов твердого стока р. Дона наибольшее распространение имеют гидрослюды типа иллита и монтмориллонита. Роль прочих глинистых минералов незначительна.

Основными породами, за счет размыва которых поступали эти минералы в русло реки, являются четвертичные лессовидные суглинки и скифские

Т а б л и ц а 1

Минералогический состав песчано-алевритовой и пелитовой фракций современного твердого стока р. Дона

Минерал	Песчано-алевритовая фракция	Пелитовая фракция	Минерал	Песчано-алевритовая фракция	Пелитовая фракция
Кварц	+++	+	Топаз	+	—
Обломки пород	++	—	Глауконит	+	+(?)
Плагиоклазы	++	+	Кальцит	+	+
Ортоклаз + микроклин	++	+	Арагонит	+	—
Пироксены	+	—	Опал	+	—
Роговая обманка (зеленая)	+	—	Сфен	+	—
Актинолит	+	—	Вивинанит	+(?)	—
Хлорит	+	+	Магнетит	+	—
Биотит	+	—	Хромит — пикотит	+	—
Мусковит	+	+	Ильменит	+	—
Эпидот	+	—	Титаниит (лойкоксен)	+	—
Дистен	+	—	Гетит (гидрогетит)	+	+
Силлиманит	+	—	Гематит	+	—
Циркон	+	—	Пирит	+	—
Турмалин	+	—	Иллит	—	+++
Гранат	+	—	Монтмориллонит	—	++
Рутил	+	—	Монотермит	—	+
Анатаз	+	—	Галлуазит	—	+
Брукит	+	—	Бейделлит	—	+
Апатит	+	—	Каолинит	—	+
Ставролит	+	—			

П р и м е ч а н и е. +++ очень много, ++ много, + присутствует, — отсутствует

глины, широко развитые в нижней части бассейна Дона. В их составе в качестве главных минералов зафиксированы монтмориллонит и иллит (8). Последние, кроме того, обильно представлены в глинистых породах Донецкого карбона (9, 4). Ближе к Центральной части бассейна Дона, в области распространения палеогеновых глинистых отложений (Киевский и Харьковский ярусы), монтмориллонит играет второстепенную роль, главным минералом здесь является монотермит (12).

В северной части Донского бассейна, в глинистых породах девона, карбона и мела монтмориллонит совсем неизвестен. Во всех случаях здесь был обнаружен каолинит (7).

Широкое развитие в северной части бассейна глинистых пород каолинитового состава позволяет высказать предположение о частичной трансформации каолинита в монтмориллонит и иллит при переносе его в аридную зону. Щелочные условия среды в нижнем течении Дона ведут к повышению гидратации глинистых минералов и способствуют закреплению в них процессами сорбции щелочных и щелочно-земельных элементов. Этим объясняется почти полное отсутствие в составе твердого стока Дона каолинита и преобладание в нем щелочного комплекса глинистых минералов.

М. А. Ратеев, установивший в составе осадков Черного и Азовского морей монтмориллонит, наблюдал максимальное его содержание в Крымской прибрежной зоне (10). Он считает основным поставщиком этого минерала глинистые отложения майкопского возраста, слагающие юго-западную часть Крымского полуострова, в которых значительная роль принадлежит минералам типа бейделлит — монтмориллонит. Это положение, как показывают изложенные материалы, следует уточнить, поскольку общеизвестна роль Дона в общем выносе обломочного материала в Азовское море, откуда монтмориллонит мог доставляться через Керченский пролив течением к Крымскому

ережью. Изучение минералогического состава твердого стока Дона necessarily окажет существенную помощь в познании осадочного процесса в Азовском море в текущий геологический момент.

Новочеркасский политехнический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
12 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Алекин, Тр. Гос. гидролог. инст., в. 10 (64) (1948). ² В. Я. Еременко, Гидрохим. матер., 15 (1948). ³ Е. В. Громова, ДАН, 91, № 2 (1953). ⁴ С. Лазарев, В. И. Радусhev, А. А. Ныркоу, Вопр. минер. осадков., кн. 3 и 4, Львов, 1956. ⁵ Г. В. Лопатин Наносы, рек СССР, 1952. ⁶ И. Попов, Матер. по геол. и полезн. ископ. Азово-Черноморья, сборн. XXII (1947). ⁷ В. Пустовалов, Тр. ВГРО, в. 285 (1933). ⁸ И. Д. Седлецкий, ДАН, № 5 (1951). ⁹ И. Д. Седлецкий, В. И. Джумайло, ДАН, 89, № 1 (1953). ¹⁰ Л. М. Страхов, И. Г. Бродский и др., Образование осадков в современных реках, 1954. ¹¹ И. А. Шамрай, С. Я. Орехов, ДАН, 85, № 2 (1952). ¹² И. А. Шамрай, Уч. зап. Рост. гос. унив. им. В. М. Молотова, 18, в. спец. (1952). ¹³ И. А. Шамрай, Уч. зап. Рост. гос. унив. им. В. М. Молотова, 33, в. 6 (1955).

Н. Н. ШИШКИН

О НИКЕЛИСТОЙ РАЗНОВИДНОСТИ КОБАЛЬТИНА

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 15 XI 1956)

Известно ⁽¹⁻³⁾, что кобальтин содержит от 26 до 34% кобальта, до 2-3% никеля и от 1,6 до 10%, а редко до 16% железа. В последнем случае выделяется единственно известная железистая разновидность кобальтина — феррокобальтин. Однако существование феррокобальтина иногда ставится под сомнение ⁽²⁾ на том основании, что ни один современный анализ не подтвердил присутствия в кобальтине большого количества железа.

Т а б л и ц а 1

Химический анализ кобальтина*

Элемент	Вес. %	Атомн. колич.
Co	24,00	405
Ni	7,73	131
Fe	4,87	87
As	46,54	618
S	17,50	541
Cu	сл.	
Сумма	100,64	—

Удельный вес 6,33 при $t = 20^\circ$.
(Co, Ni, Fe) : As : S = 1,15 : 1,14 : 1;
Co : Ni : Fe = 4,7 : 1,5 : 1.

Формула минерала (Co, Ni, Fe)AsS

* Аналитик М. Н. Фомина.

девона. Небольшие рудные тела, приуроченные к сопряжениям тектонических трещин северо-восточного и северо-западного простирания и к широтным зонам дробления, имеют форму рудных столбов.

Кобальтин в рудных телах месторождения является главным рудным минералом и образует вкрапленность и, реже, прожилки в скарнах альбито-пироксено-амфиболовых, альбито-эпидото-амфиболовых, гранито-кальцитокварцево-эпидотовых и амфиболо-кальцитовых. Форма кристаллов кобальтина — октаэды, пентагон-додекаэды и комбинации куба с октаэдром. Размеры кристаллов от 0,005 мм до 6 мм. Скопления достигают иногда нескольких сантиметров. Кобальтин встречается в ассоциации с молибденитом, пиритом, халькопиритом, пирротинитом, марказитом, дананитом, герсдорфитом.

Кобальтин с высоким содержанием никеля встречается в приповерхностной части наиболее крупного Первого рудного тела.

При изучении кобальтина из Владимирского кобальтового месторождения на Алтае нами установлена, наряду с обычным кобальтином, никелистая разновидность этого минерала, отличающаяся от обычного кобальтина как по химическому составу (резко увеличенное содержание никеля и уменьшенное содержание кобальта), так и по некоторым оптическим свойствам.

Это уже второй случай нахождения никелистой разновидности кобальтина. В 1956 г. был описан кобальтин с повышенным против обычного содержанием никеля (5,32%) из Ишкунинского кобальтового месторождения на Урале, залегающего в серпентинитах ⁽⁴⁾.

Владимировское кобальтовое месторождение расположено в скарнах экзоконтакта диоритовой интрузии с эффузивно-осадочной толщей среднего

В отличие от обычного кобальтина никелистая разновидность кобальтина имеет несколько более яркий розовый цвет и в отраженном свете — фиолетовый оттенок. Все остальные свойства минерала отвечают обычному кобальтину.

Химический анализ никелистой разновидности кобальтина (образец 17/1), тщательно отобранного под бинокулярной лупой и проверенного в изготовленных из отобранного минерала полированных шлифах, приведен в табл. 1. Изучение полированных шлифов из кристаллов кобальтина, отобранных для химического анализа, показало, что минералы примеси в нем отсутствуют. Это позволяет предположить, что кобальт, никель и железо в минерале изомерно замещают друг друга.

Спектральным анализом в кобальтине (образец 17/1) установлено также отсутствие молибдена, свинца, олова и марганца, следы сурьмы и титана. Результаты рентгенографического изучения кобальтина (образец 17/1) показали сходство с литературными данными⁽⁵⁾. Вычисленные размеры элементарной ячейки минерала: $a_0 = 5,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Изложенное выше, наряду с недавно опубликованными данными⁽⁴⁾, позволяет утверждать существование никелистой разновидности кобальтина, что представляет не только научный интерес, подтверждая представление о широких пределах изоморфизма между кобальтом, никелем и железом, но и практический интерес.

Поступило
15 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ² Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна, Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель, Система минералогии, 1, 1, 1950. Минералы СССР, 2, 1940. ⁴ Г. А. Крутов, Е. А. Петрова, Тр. Моск. геол.-геофиз. инст. им. С. Орджоникидзе, 29 (1956). ⁵ В. И. Михеев, В. Н. Дубинин, Зап. Лен. горн. инст., 13, ч. 2, 1 (1939).

В. П. МАСЛОВ

НОВЫЙ ОРГАН РАЗМНОЖЕНИЯ ДЕВОНСКОГО РАСТЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 19 II 1957)

Находки в нижнем палеозое спор высокоорганизованных растений приводят к мысли о существовании в девоне и ниже девона наземных растений, более высоко организованных, чем псилофиты. Некоторые авторы⁽¹⁾ приходят даже к выводу (на основании косвенных указаний), что в докембрии уже существовали леса на суше. Не оспаривая и не подтверждая данный вывод за отсутствием фактов, мы перейдем к рассмотрению одной находки в девонских известняках Русской платформы (Старобин, Бобруйской обл., БССР, скважина 1—Р, глубина 734—738 м). Материал был передан нам С. В. Тихомировым и состоял из карбонатных мелководных пород с остатками водорослей и с примесью глинистого материала. В одном из шлифов был встречен продольный разрез через образование, которое можно рассматривать только как сечение через орган размножения растения. Органический остаток включен в глинисто-карбонатную гальку, состоящую из пелитоморфного темного материала, заполняющего все пустоты в органе размножения. Этот последний представлен светлой желтоватой карбонатризированной оболочкой в виде сигарообразного «мешка», притупленного в основании и заостренного на вершине. В нижней части на внешней поверхности мешка наблюдаются заостренные в сечении треугольные выступы — возможно поперечные ребра или бугры. В средней части мешок имеет относительно более гладкую внешнюю поверхность, а заостренная вершина несет на всей поверхности густую бахрому тонких ворсинок или нитей, сохранивших свою клеточную структуру. На обоих концах мешка наблюдаются отверстия, сообщающиеся с внешней средой. При этом нижнее отверстие вытянуто в изгибающуюся короткую трубку и расположено эксцентрически по отношению к оси симметрии мешка. Внутренняя поверхность оболочки мешка также неоднородна, но соотношения обратные к внешней поверхности: нижняя и верхняя части гладкие, а срединная имеет резкие выступы, темные внутри и имеющие в сечении округлую форму. В нижней части близ оболочки внутри мешка наблюдается ряд округлых образований, большей частью яйцевидной формы со светлой оболочкой и темным содержимым. Чем выше от основания мешка, тем ближе располагались эти округлые образования к оболочке мешка и, наконец, они, возможно, сливались с оболочкой, образуя описанные выше внутренние цилиндрические выступы оболочки мешка. Внутренняя темная середина сохранилась и в этих выступах.

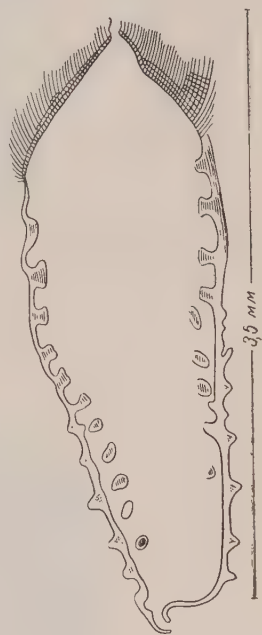


Рис. 3. Схема строения *Hirsutocarpon extensum* в продольном сечении

Размеры следующие: длина всего образования 3,5 мм, максимальная ширина 1,2 мм, длина ворсинок на вершине до 0,5 мм, диаметр ворсинок 0,02—0,025 мм (рис. 1, 2 и 3). Я предлагаю назвать это образование *Hirsutocarpon extensum* gen. et sp. nov. По внешней форме мешка с вытянутым «носиком» на вершине *Hirsutocarpon extensum* gen. et sp. nov. напоминает мегаспорофилл *Lepidocarpon* из карбона Англии, но сильно отличается наличием ворсинок и внутренней структурой. Ворсинки и похожая форма внешней оболочки известны у мегаспорофилла *Miadesmia membranacea* C. Bertrad также из карбона Англии. Отличие заключается во внутренней структуре органа и наличии у английской формы нескольких оболочек. Оба рода, сравниваемые с описанной новой формой, относятся к плауновым, класс *Licopodiales* группы *Lepidospermae* (Hirmer, 1927). Не имея возможности отождествить новую форму органа размножения с ранее описанными или привязать ее к вегетативным частям того же растения, мы пока относим данную форму предположительно к плауновым. Остается еще не выясненным, к чему относятся округлые образования с темной серединой внутри мешка. Являются ли они отдельными спорами или это спорангии, которые, сливаясь с оболочкой, открывались наружу при созревании. Если справедливо последнее предположение, то все образование надо рассматривать как спорангиофор, а не как мегаспорофилл. Описанная форма органа размножения достаточно сложна, и нам кажется, что этот орган можно считать принадлежащим к более высоко организованным растениям, чем псилофиты, описанные в девоне.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
8 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Erhart, *Evol. Sci.*, № 8 (1946). ² М. Hirmer, *Handbuch der Paläobotanik*, 1, 1927.

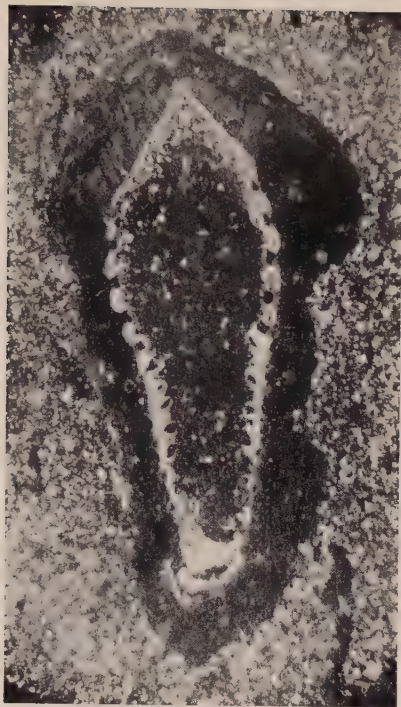


Рис. 1. *Hirsutocarpon extensum* gen. et sp. nov. в продольном сечении, 20×

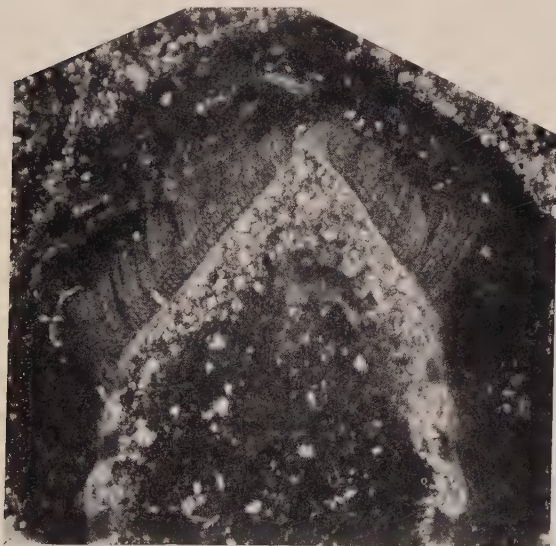


Рис. 2. То же, верхняя часть с ворсинками, сохранившими клеточную структуру, 42×

Ю. М. ВАСИЛЬЕВ

**СПОСОБ ОБНАРУЖЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА
НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ МЕЖУТОЧНОГО ВЕЩЕСТВА
СОЕДИНИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ МЫШЕЙ И КРЫС**

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 27 II 1957)

Гистохимическое изучение межуточного основного вещества соединительной ткани, заполняющего промежутки между клетками и волокнами, сопряжено с рядом трудностей. Окраска толудиновой синью, реакция с перидатом — фуксин-сернистой кислотой (PAS-реакция) и другие методики выявляют это вещество лишь в некоторых тканях (стенка сосудов, пупочный канатик, грануляционная ткань и др.). В подкожной соединительной ткани мышей и крыс при окраске толудиновой синью пленочных препаратов, приготовленных по способу Ясвина, нам, так же как Демпси и Хайнсу⁽¹⁾, не удалось обнаружить никаких компонентов, кроме клеток и волокон. Представлялось вероятным, что это связано с вымыванием межуточного вещества в процессе обработки, как было ранее отмечено некоторыми исследователями для основного вещества хрусталика⁽²⁾ и кровеносных органов⁽³⁾. Поэтому нами была проведена серия опытов с целью найти способ фиксации, сохраняющий межуточное вещество подкожной соединительной ткани. Нефиксированные пленки, взятые от только что убитых эфиром мышей и крыс, растягивались на предметном стекле (не смазанном белком), погружались на 15 мин. в раствор испытуемого фиксирующего вещества, споласкивались водой и окрашивались 0,1% толудиновой синью в течение 1 суток. Отрицательные результаты дали опыты с абсолютным этиленовым спиртом, метиловым спиртом, 1% уксусной кислотой, жидкостью Карнуа, 10% формалином, 2 и 6% фенолом, 0,5% хромовой кислотой, ацетоном, эфиром, жидкостью Ценкера, 4% железно-аммиачными квасцами, 4% основным уксуснокислым свинцом, а также с насыщенными растворами пикриновой кислоты, сернокислой меди и алюмокалиевых квасцов. После применения всех этих фиксаторов толудиновая синь окрашивала лишь клетки (главным образом — ядра). Совершенно иная картина была обнаружена в опытах с фиксацией 0,25% фосфорно-вольфрамовой кислотой (ФВК), 0,25% фосфорномолибденовой кислотой и 0,25—1% таннином. После действия этих фиксаторов толудиновая синь выявляет не только клетки и волокна соединительной ткани, но и межуточное вещество, наполняющее все промежутки между волокнами в виде сплошной пленки и окрашивающееся в лилово-красный или синий цвет. Местами в пленке межуточного вещества обнаруживались разрывы и округлые отверстия, вероятно образовавшиеся в процессе приготовления препаратов. На многих препаратах контуры слабоокрашивавшихся клеток четко вырисовывались на фоне темноокрашенного межуточного вещества, которое по краю клеток сгущалось (рис. 1). Такая картина несколько напоминает «дворики» хрящевой ткани. На препаратах, фиксированных ФВК, клетки и их ядра имеют более крупные размеры, чем на обычных препаратах, фиксированных формалином; вероятно, при фиксации ФВК сморщивание клеток менее выражено, чем при фиксации формалином. Для описываемого межуточного вещества оказалась характерной

большая растворимость: оно исчезало из пленок мышей уже через 2—5 мин. после помещения в воду (до фиксации ФВК), в 96° спирт, в 10% формалин или в растворы фосфатного буфера (рН 7,0 и 8,0) (рис. 2). Частично сохранялось межуточное вещество при подобной же обработке растворами с кислой реакцией (ацетатный буфер с рН 3,6 и 4,6). У крыс межуточное вещество несколько более стабильно, оно частично сохранялось после 5—10 мин. пребывания в воде, но всегда полностью вымывалось за 30 мин. После вымывания межуточного вещества и обработки ФКВ толуидиновая синь окрашивала волокна соединительной ткани, что, по-видимому, связано с неспецифической адсорбцией ФВК. Такая адсорбция ФВК на различных структурах, повышающая сродство этих структур к красителю, вероятно, имеет значение и в механизме выявления межуточного вещества после его фиксации ФВК. Опыты по действию текстикулярной гиалуронидазы на пленки дали отрицательные результаты, так как межуточное вещество вымывалось не только раствором, содержащим фермент, но и контрольным буферным раствором. Толуидиновой синью межуточное вещество во многих случаях окрашивается метакроматически, но степень метакромазии очень сильно варьирует. Возможно, это объясняется тем, что в состав межуточного вещества входят слабо-кислые полисахариды типа гиалуроновой кислоты, степень метакроматической окраски которых может изменяться в зависимости от коллоидного состояния (⁴). Межуточное вещество давало слабую реакцию с периодатом и фуксинсернистой кислотой (PAS-реакцию), следовательно полисахариды и другие соединения, содержащие дигликолевые группировки, присутствуют в нем в небольших концентрациях. PAS-положительные компоненты межуточного вещества оказались устойчивыми к действию амилазы слюны и, следовательно, не идентичными гликогену. При фазово-контрастной микроскопии неокрашенных пленочных препаратов, фиксированных ФВК, межуточное вещество имеет вид слабо преломляющих свет пластинок, искажающих и сглаживающих контрастность контуров волокон. В очаге асептического воспаления (вызванного введением под кожу целлоидина или ваты) уже через 1 сутки обнаруживались характерные изменения: в некоторых участках — почти полное исчезновение межуточного вещества, выявлявшегося обработкой ФВК и толуидиновой синью, в других участках — напротив, накопление больших количеств темно-синего вещества, которое делало волокна и клетки почти совершенно невидимыми. Первый тип изменений, вероятно, являлся результатом разрушения исходного межуточного вещества на ранних стадиях воспаления, тогда как второй, по-видимому, связан с отеком соединительной ткани. Эти изменения исчезали на 4—5 день после введения инородного тела.

Как видно из изложенного, описанная выше методика позволяет получить данные о свойствах межуточного вещества при некоторых физиологических и патологических состояниях.

Институт экспериментальной патологии и
терапии рака
Академии медицинских наук СССР

Поступило
10 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Dempsey, B. Haines, *Nature*, **164**, № 4165, 368 (1949). ² S. Permitt, F. Johnson, *Arch. Pathol.*, **55**, № 1, 20 (1953). ³ E. Reaven, *Arch. Pathol.*, **60**, № 6, 610 (1955). ⁴ B. Sylven, *Quart. J. Microsc. Sci.*, **195**, № 3, 327 (1954).

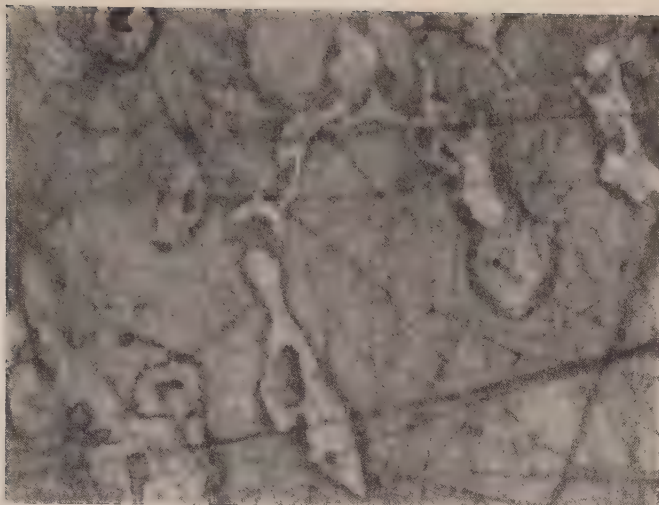


Рис. 1. Пленочный препарат соединительной ткани. Фиксация ФВК с окраской толуидиновой синью. Микрофото. 270 \times

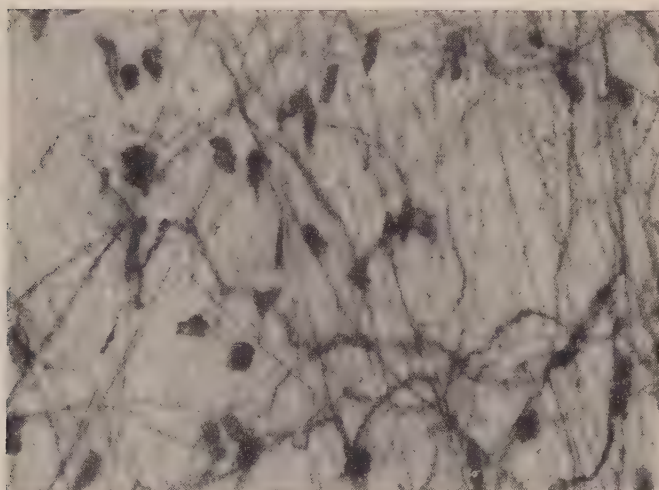


Рис. 2. Пленочный препарат соединительной ткани мышцы. Фиксация 10% формалином (10 мин.), а затем ФВК. Микрофото. 270 \times

П. А. МОТАВКИН

О РЕТРОГРАДНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ГАНГЛИОЗНЫХ КЛЕТОК СПИННОМОЗГОВЫХ УЗЛОВ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 4 III 1957)

Исследованиями Ниссля⁽¹⁾ было показано, что травма периферического нерва сопровождается развивающимся в соответствующих нейронах состоянием первичного раздражения. Для последнего весьма характерны центральный хроматолиз, сдвиг ядра на периферию, набухание и округление клеточного тела. Наблюдения Ниссля были подтверждены Маринеско⁽²⁾, Люгаро⁽³⁾ ван-Гехухтенем⁽⁴⁾, которые пришли в основном к тем же выводам. Однако уже издавна некоторые авторы указывали, что в условиях ретроградной реакции не все видимые изменения протекают по тому типу, который Ниссля определил как «первичное раздражение». Муравьев⁽⁵⁾, Флеминг⁽⁶⁾ и Клейст⁽⁷⁾ обратили внимание на часто встречающиеся внутри чувствительных узлов клетки, в протоплазме которых хроматофильное вещество обитало слитными глыбками вокруг центрально расположенного ядра. В более поздние годы тождественную реакцию сенсорных нейронов с потемнением отмечали Суслов⁽⁸⁾ и Дойников⁽⁹⁾. Вслед за ними Киселев⁽¹⁰⁾, изучая патоморфологию гассерова узла при артериосклерозе, впервые высказал мысль о том, что перинуклеарное сосредоточение тигроида следует считать особым типом реагирования нервных клеток. В последующем на это обстоятельство было обращено особое внимание. В ряде работ⁽¹¹⁻¹⁴⁾ истекшего десятилетия указывается, что явления хроматолиза внутри чувствительных узлов обнаруживаются главным образом в клетках мелкого размера, тогда как в крупных нейронах наблюдается околождерное скопление хроматофильного вещества. Самые большие клетки отвечают на повреждение отростков особым образом. В них происходит размельчение, а затем и растворение тигроида. Ядро чаще всего остается в центре, и вокруг него сохраняются иногда крупные глыбки хроматофильного вещества. Однако все многообразие изменений нельзя уложить в выделяемые авторами типы, так как в условиях ретроградной реакции в чувствительных узлах отмечается значительная пестрота наблюдаемой гистологической картины⁽³⁾. Это разнообразие изменений, как особенно подчеркивает Сутулов⁽¹⁵⁾, таково, что в первые дни после травмы нерва нельзя найти и нескольких клеток, которые были бы похожи хоть сколько-нибудь одна на другую. Сутулов находит возможным говорить о стадиях реакции нейрона, началом которой является околождерный гиперхроматоз. Первичное же раздражение выражает, по его мнению, последующий этап и свидетельствует о более глубоком повреждении клетки. К противоположной оценке околождерного накопления тигроида пришел Муравьев⁽⁵⁾. Наблюдая такое явление в клетках, он считал их находящимися в фазе восстановления.

В соответствии с отмеченными разногласиями является, очевидно, необходимым еще раз изучить ретроградную реакцию во всей ее динамике. Такое исследование мы решили распространить не только на взрослых, но и на юных животных, которым вообще уделялось при исследованиях меньшее внимание.

Материалом для настоящей работы послужили поясничные и крестцовые межпозвоночные узлы ($L_6 - S_2$) 36 взрослых и такого же количества молодых кроликов после сдавления седалищного нерва у выхода его из малого таза. Чувствительные ганглии при указанной травме изучались через 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 70 суток и спустя 3, 4, 5, 6 мес.

Кроме того, выясняя влияние на нейроны разного рода повреждения и удаленности последнего от них, мы использовали для поставленных целей спинномозговые узлы 16 молодых кроликов. У половины кроликов седалищный нерв на упомянутом ранее уровне перерезался острой бритвой, у другой половины названный нерв перетягивался в средней трети бедра шелковой нитью. В двух этих сериях ганглии исследовались на 10, 20, 50 день и через 3 мес.

Взятые нами крольчата оперировались на 15 день после рождения. Взрослые особи были не моложе одного года. Контролем служили спинномозговые узлы 4 взрослых и 6 молодых кроликов. Наркотизированные животные обескровливались, и нужный материал (узлы) извлекался немедленно, фиксировался в спирте и заливался в целлоидин. Изготовленные на микротоме срезы толщиной в 12 μ окрашивались по Ниссляу.

После травмы нерва у кроликов внутри ганглиозных клеток любой величины начальные изменения хроматофильного вещества замечаются в разной ширины промежуточной зоне между ядром и периферией (рис. 1 а, 2 а). В дальнейшем распыление хроматофильного вещества распространяется преимущественно в направлении к краю клетки и в меньшей мере к ядру (рис. 2 в). Одновременно можно видеть и постепенное смещение ядра на периферию, главным образом в клетках мелкого размера. Сопоставляя картины, наблюдаемые на сериях срезов, можно точнее проследить последовательность развития изменений, происходящих в клетках. Удастся заметить, что параллельно со сдвигом ядра к краю зона просветления с той же стороны истончается, а с противоположной — постепенно становится все более широкой. Когда же ядро достигает, наконец, самой периферии, то протоплазма, свободная от тигроида, занимает центральную часть клетки. Эта картина характеризует состояние, которое обычно называют первичным раздражением.

Однако хроматолиз во многих клетках этим не ограничивается. Распаду и исчезновению подвергается и тот тигроид, который продолжал окаймлять узкой полоской периферию клетки (рис. 1 б).

Вслед за тем процесс, по всем данным, может эволюционировать в двух направлениях. В одних клетках происходит растворение и окологерно лежащего тигроида. Принимая необратимый характер, изменения завершаются полным исчезновением тигроида, ядра и ядрышка. Сама клетка окружается большим числом сателлитов, а ее тело превращается в бесцветный гомогенный диск (рис. 2 в).

В другом, гораздо большем, числе клеток у ядра, лежащего на периферии, начинает замечаться растущее накопление тигроида в виде крупных глыбок, часто сливающихся в сплошные массы. Далее ядро постепенно вновь смещается к центру, и описываемое явление становится все более выраженным (рис. 2 г). Такая картина дает основание полагать, что в клетках происходит восстановительный процесс. Этот вывод находится в согласии с современными гистохимическими исследованиями (¹⁶), из которых явствует, что окологерное накопление рибонуклеиновой кислоты, которая, как известно, содержится в тигроиде, свидетельствует о ее новообразовании. Перинуклеарное сосредоточение тигроида следует поэтому считать доказательством важного значения ядра в восстановлении этого вещества.

В дальнейшем хроматофильное вещество, накопившееся слитными массами около ядра, постепенно разрыхляется и разбивается на крупные глыбки (рис. 2 д). Те из них, которые располагаются снаружи, дробятся в еще большей мере, и исподволь частицы тигроида начинают замечаться во всей остальной протоплазме, вплоть до края клетки. С этого момента можно

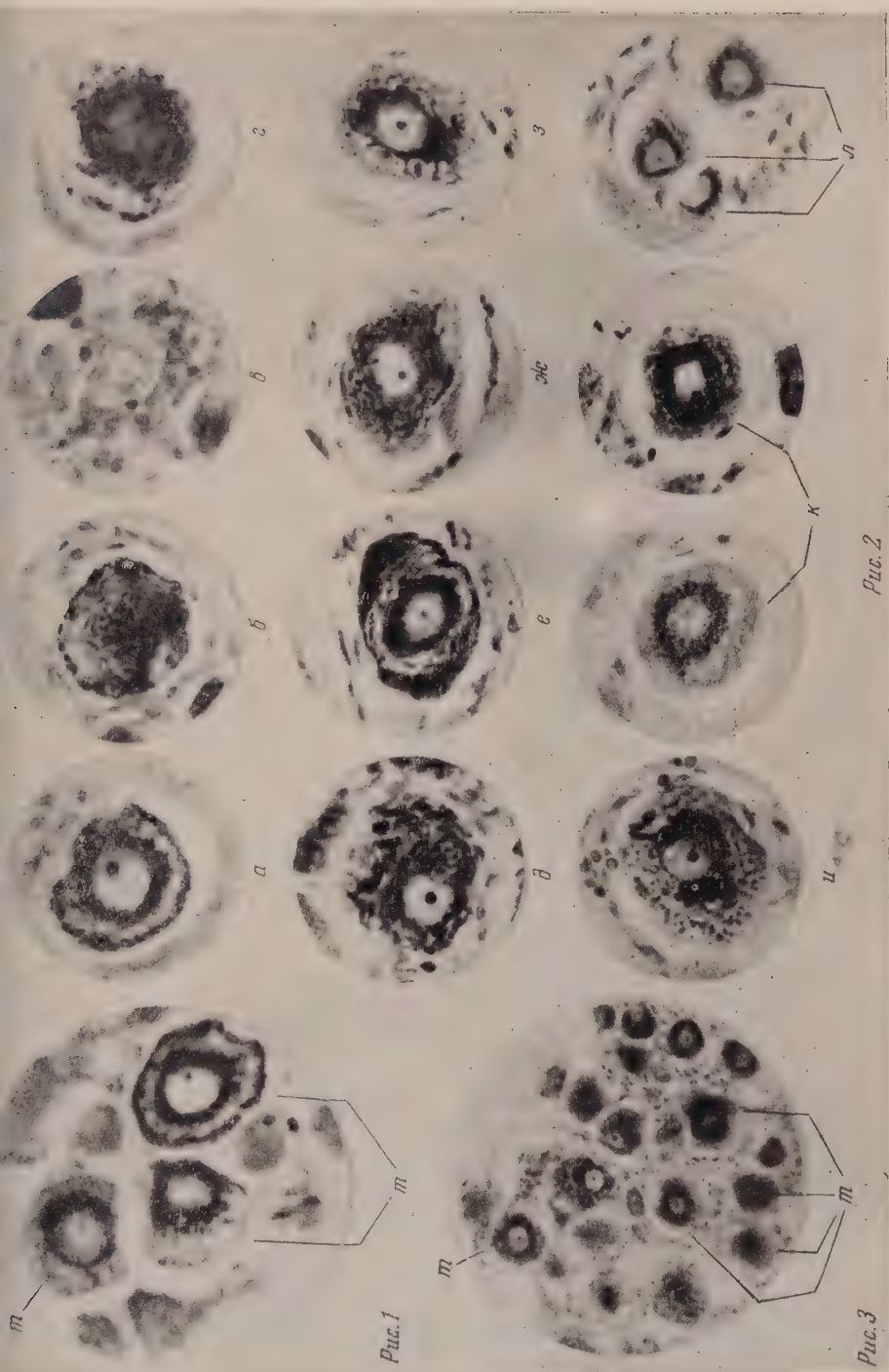


Рис. 1. Реактивные изменения в нервных клетках спинномозговых узлов через 5 суток после сдвигания седлиного нерва у выхода из малого таза. *m* — околоядерное скопление тигроида. Микрофото. Ок. $7\times$, об. $1/12$, имм.

Рис. 2. Чувствительные нейроны на разных стадиях реактивного процесса. Ок. $7\times$, об. $1/12$, имм.

Рис. 3. Спинномозговой узел через 50 суток после сдвигания седлиного нерва у выхода из малого таза. Фаза восстановления хроматофильного вещества. *m* — околоядерное скопление тигроида. Микрофото. Ок. $7\times$, об. 40

аметить, что накопление грубых глыбок хроматофильного вещества идет интенсивнее на самой периферии клеточного тела. В результате в течение некоторого времени можно видеть такую картину строения нейронов, при которой околядерный и периферический тигроид, состоящий из грубых глыбок, окаймляют достаточно светлую промежуточную зону с редкими, мелкими и бледно окрашенными зернами (рис. 2 е). Заполнение этой промежуточной части клеточного тела хроматофильным веществом протекает одновременно с продолжающимся измельчением его глыбок около ядра и на периферии.

Однако лишь часть клеток прodelывает с начала до конца описанные изменения во всей обрисованной нами последовательности. Так, особенно часто в элементах крупного размера и в некотором количестве клеток средней величины, изменения ограничиваются распадом хроматофильного вещества в промежуточной зоне и на периферии клетки (рис. 1 в). Вместе с тем ядро не смещается, а остается расположенным в центре. Это, несомненно, легче пострадавшие нейроны, хроматолиз в которых ограничился указанной стадией. Последнее обстоятельство объяснимо двумя весьма вероятными причинами.

Надо полагать, что к моменту травмы не все клетки одного и того же разра находятся в одной и той же степени функционального напряжения. Не менее существенно и то, что травма нерва определенной интенсивности может быть тождественной по силе для всех клеток узла. Поскольку у разных нейронов одного узла ветвления периферических отростков и их окончания могут располагаться на разных уровнях, в разном удалении от ганглия, поскольку неодинаковая выраженность изменений тигроида обуславливается еще и неодинаковым количеством утраченного клетками живого вещества.

Исходя из изложенного, мы не можем согласиться с теми исследователями (11-14), которые утверждают, что нейроны чувствительных узлов реагируют по нескольким обособленным типам в соответствии со своей величиной. На самом деле, выделяемые авторами типы представляют собой не что иное как стадии одного общего реактивного процесса, свойственного нейронам любой величины. Действительно, перинуклеарное накопление тигроида наблюдается не только в клетках большого (рис. 2 з) и среднего (рис. 2 к) размера, но и в мелких нейронах (рис. 2 л). Тождественного характера картина отмечается и в самых крупных ганглиозных элементах чувствительного узла (рис. 2 ж). В пользу того мнения, что отложение больших и грубоформленных масс тигроида вокруг ядра представляет собою только стадию реакции, общую любым нервным клеткам, а не особый тип реагирования, свидетельствует следующий факт. Нейроны с массивными перинуклеарными отложениями замечаются в значительном числе в сравнительно поздние сроки наблюдения; еще позднее количество их убывает, а содержание клеток с нормальной структурой хроматофильного вещества в ганглии увеличивается.

Анализ материала показывает, что по характеру изменений хроматофильного вещества можно говорить о двух фазах реакции (3, 5). I фаза связана с расходом утилизируемого клеткой тигроида (рис. 1). Началом II фазы следует считать отложение тигроида в околядерной зоне, что свидетельствует о повышенном синтезе этого вещества клеткой, ведущем, в конце концов, к полному его восстановлению (рис. 3). Для некоторых глубоко поврежденных клеток нужно различать вслед за I фазой не восстановление, а фазу необратимых дистрофических изменений, которая рано или поздно заканчивается некробиозом (рис. 2 в).

Следует указать, что продолжительность отдельных фаз и всей реакции в целом не одинакова для клеток разной величины. Фаза восстановления как у взрослых, так и у молодых животных длится значительно большее время, чем I фаза. Сказанное наглядно представлено в табл. 1.

Данные табл. 1 указывают на последовательное вовлечение нервных элементов разной величины в реактивный процесс. Имеется прямая зависи-

мость сроков начала реакции, перехода одной фазы реакции в другую и окончания всей реакции от размеров клеток.

Далее, из табл. 1 видно, что нейроны молодых и взрослых животных проходят обе фазы реакции в разное время. У молодых животных реактивные

Таблица 1

Длительность фаз в сутках

	I фаза, начало			II фаза					
				начало			окончание		
	м.	с.	к.	м.	с.	к.	м.	с.	к.
Взрослые кролики	3	3—5	5—15	15—20	30	30	70—90	120—150	180. Реакция не закончена
Молодые кролики	1	1—3	3—10	10	15	20	30	70—90	150

* м., с. и к. — соответственно мелкие, средние и крупные клетки.

изменения замечаются раньше, восстановление наступает быстрее и весь процесс заканчивается в более короткие сроки. Фаза восстановления у этих животных характеризуется значительно более крупными и грубее оформленными скоплениями хроматофильного вещества около ядра. В то же время у молодых особей обнаруживается значительно меньшая устойчивость нейронов по отношению к вредоносному агенту, и в их узлах чаще встречаются гибнущие клетки.

При изучении реакции хроматолиза у молодых кроликов после перерезки нерва можно было заметить более ранние, чем при сдавлении того же нерва, появление значительного числа крупных и средних элементов с перинуклеарным скоплением тигроида. Кроме того, можно было установить, что единичные клетки подвергались гибели и распаду. При наложении лигатуры в средней трети бедра хроматофильное вещество претерпевало изменения в основном в мелких и средних клетках. Что касается крупных клеток, то в них хроматолиз встречался реже; нельзя было видеть и гибели нейронов.

Ярославский медицинский институт

Поступило
2 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Nissl, Zs. f. Psych., **48**, № 12 (1891). ² G. Marinesco, C. R., **23** (1897). ³ E. Lugaro, Riv. di pat. nerv., **3**, № 5 (1897). ⁴ A. v. Gehuchien, L'Anatomie fine de la Cellule Nerveuse, Louvain, 1897. ⁵ В. В. Муравьев, Русск. арх. патол., клин. мед. и бактериол. Отдельный оттиск (1897). ⁶ R. Flemming, J. Edinb. Med. J. (1897). ⁷ G. Kleist, Virchow's Arch., **173** (1903). ⁸ G. W. Suslov, Zs. f. Ges. Exp. Med., **83**, № 3—4 (1932). ⁹ Б. С. Дойников, Арх. биол. наук, **37**, № 1 (1935). ¹⁰ К. В. Киселев, Арх. биол. наук, **42**, № 3 (1936). ¹¹ Б. А. Фаворский, Об изменениях в центральной нервной системе в связи с травмой периферического нерва, Л., 1946. ¹² Г. А. Заринский, Тр. Воен.-Морск. Мед. Акад., **6** (1946). ¹³ Ю. М. Жаботинский, ДАН, **80**, № 1 (1951). ¹⁴ В. В. Семенова-Тян-Шанская, Регенер. нерв. ствол. конечн., Диссертация, Л., 1952. ¹⁵ Л. С. Сутулов, За творческое разв. гистологии, Сталинабад, 1950. ¹⁶ J. Gaspersson, Cell. Growth and Cell Function, N. Y., 1950.

Н. Г. ХЛОПИН и Н. М. ЧИСТОВА

РОСТ И РАЗМНОЖЕНИЕ ЭНДОТЕЛИЯ КРОВЕНОСНЫХ СОСУДОВ В ТКАНЕВЫХ КУЛЬТУРАХ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 22 II 1957)

Близкое родство и большое сходство эндотелия сосудистой системы с клетками соединительной ткани получили широкое признание, особенно после исследований А. А. Максимова⁽¹⁾ и его сотрудников. По их данным, выстилка сосудистой системы превращается в экспериментальных и патологических условиях в фиброциты, а выстилка некоторых из ее отделов, кроме того в свободные макрофаги. Распространено мнение, что эндотелий является во взрослом организме источником развития соединительной ткани, эпителических элементов и гладких мышц сосудистой стенки^(2, 3). Недавно появились указания, будто эндотелий аорты, даже в норме, местами сетчато-разрыхляется и преобразуется в соединительную ткань⁽⁴⁾. Другие авторы, наоборот, полагают возможным развитие эндотелия из клеток соединительной ткани, в частности тех, которые граничат с ним во внутренней оболочке сосудов⁽⁵⁻⁷⁾, считая в то же время, что в венах и артериях он только специализирован и утрачивает способность к прогрессивным изменениям и даже к размножению митозами.

С позиций филогенетической системы тканей эндотелий сосудов является особым типом эпителия, который качественно отличается от других типов эпителия и соединительной ткани, не превращается в них и не образуется за их счет⁽⁸⁾. Ряд работ последнего десятилетия делает эту точку зрения все более и более вероятной⁽⁹⁻¹⁷⁾.

Настоящая работа посвящена изучению роста, пролиферации и изменений эндотелия задней полый и яремных вен (у кроликов, возрастом от 4 мес. до 1 лет) при культивировании во флаконах.

Поставлено 20 серий опытов, по 16—20 культур в каждой. Плотная питательная среда — гепариновая куриная плазма с куриным эмбриональным экстрактом; жидкая фаза — сыворотка крови кроликов или человека, разведенная раствором Тироде, и куриный эмбриональный экстракт. Экспланты изучены по последовательным стадиям до 43 дней при жизни и на постоянных препаратах. В одной серии опытов рост эндотелия был продлен почти до 4 мес. Фиксация для тотальных препаратов 15% формалином; предварительная обработка азотнокислым серебром на клеточные границы и без нее. Окраска — гематоксилин Карачи или Явсины, в некоторых случаях — азу-эозин, частично с предварительной обработкой рибонуклеазой; судан III или по Фельгену.

После ряда предварительных опытов и неудач была разработана методика, позволяющая почти безотказно получать культуры, в которых эндотелий полностью заглушает рост всех других элементов. Кусочки (размером 2×2—3×3 мм) вскрытых вдоль и распластаных сосудов высаживают так, чтобы их покрытая эндотелием интима была обращена к свободной поверхности питательной среды. Следует всемерно щадить чрезвычайно нежный и легко повреждаемый эндотелиальный покров.

Экстенсивный рост эндотелия начинается на 3—4 день и заметно активируется после 1 пассажа с вырезанием или после смены жидкой фазы. К 10—15 дню после эксплантации поперечник зоны роста достигает 10—12 мм. После пассажей с вырезанием новая зона роста достигает таких же размеров через 8—10 дней.

Рост эндотелия происходит в одной или двух плоскостях в виде комплексных мембран (рис. 1, а, б), рыхлых клеточных сетей (рис. 1, в) и тяжей и сопровождается сильным фибринолизом, большей частью без образования полостей разжижения. Одно из плоскостных разрастаний стелется по слюде, другое, если оно образуется — по оставшейся не разжиженной прослойке фибрина или непосредственно по свободной поверхности первого плоскостного разрастания. Между разрастаниями, находящимися в разных плоскостях, часто имеются клеточные перемычки то большей, то меньшей ширины и длины. Они образуются в результате выклинивания клеток и их комплекссов из одной плоскости в другую, подобно тому, как это было описано при репаративной регенерации эндотелия в составе организма (¹¹, ¹⁴, ¹⁷). Поэтому однослойное расположение клеток в разрастаниях, распространяющихся в одной плоскости, местами нарушается и усложняется в той или иной степени. Помимо наслаивания разрастаний друг на друга, нередко происходит впаивание клеточной мембраны одного этажа в мембрану, расположенную в другой плоскости, с сохранением в данном месте однослойного расположения элементов.

Эндотелиальная природа разрастаний могла быть бесспорно доказана совершенно ясными картинами непрерывного перехода эндотелиального покрова высаженного кусочка сосуда в зону роста. Особенно демонстративны препараты с характерным темным рисунком клеточных границ, полученных благодаря серебрению.

Плоскостные эндотелиальные разрастания отличаются большим разнообразием, особенно в течение первых 10—14 дней культивирования. Участки разного строения переходят друг в друга в зоне роста одной и той же культуры. Кроме того разные структуры сменяются во времени. Очень часто эндотелиальная зона роста имеет характер комплексной мембраны, периферия которой разрыхляется, переходит в клеточные тяжи и (местами) в изолированные отростчатые клетки.

Разрыхление в разных случаях выражено в неодинаковой степени. Нередко оно наблюдается лишь в самой краевой части и даже почти отсутствует. В других случаях большая часть зоны роста приобретает сетевидное строение (рис. 1, в).

Между комплексными мембранами и плоскостными сетевидными разрастаниями встречаются различные переходные формы, например «окончатые перепонки» с небольшими круглыми или эллиптическими отверстиями относительно широкими протоплазменными перемычками.

С другой стороны, узкие тяжи шириной в 1—2 клетки достигают большой длины, а концы клеток, особенно у края зоны роста, вытягиваются в очень тонкие отростки. Часто в составе мембран преобладает удлинённая (в направлении роста) форма клеток (рис. 1, а), веретенчатая или неправильная. Некоторые клетки имеют треугольную или виллообразную раздвоенную форму. Нередко в составе мембран встречаются участки, состоящие из широких многоугольных элементов, реже последние преобладают (рис. 1, б).

Одной из очень часто наблюдаемых характерных особенностей эндотелиальных мембран зоны роста являются более темно красящаяся, несколько утолщенная околядерная часть клеточного тела и очень светлая периферическая эктоплазменная кайма. Благодаря этому создается впечатление, что между клетками имеются узкие щелевидные промежутки (рис. 1, а и б). Однако в действительности, как показывает обработка азотнокислым серебром, их края тесно сомкнуты и разделены темными линиями границ (рис. 2, а и б). Хорошая импрегнация серебром клеточных границ нередко получается на всем протяжении мембраны, особенно если она стелется непосред-

венно по слюде, а фибрин со стороны ее свободной поверхности полностью азжижен. В местах, где мембрана прикрыта пленкой фибрина, импрегнация получается плохо и неполно или совсем не удается. При начинающемся или слабо выраженном разрыхлении линии клеточных границ местами образуют неправильные расширения, которые обычно приобретают после импрегнации серебром более светлый коричневый оттенок разной интенсивности. При более сильном расхождении клеток темные поля между ними исчезают, но нередко еще остается на известном протяжении темный контур клеточного тела, граничащего уже не с другой клеткой, а с питательной средой. В других сетевидно разрыхленных местах импрегнация совсем не получается. Возможно, что эти неодинаковые картины связаны с изменениями находящегося, по многим данным, между клетками аморфного вещества, которому приписывают важное значение для проницаемости эндотелия (¹⁸, ¹⁹, ²⁰).

Разрыхление эндотелиальных мембран зоны роста нередко наступает после смены жидкой фазы. Оно зависит от ретракции распластанных элементов и может быть выражено в разной степени. Сильная ретракция, приводящая к округлению эндотелиальных элементов, обычно уже связана необратимыми некробиотическими изменениями и приводит к их гибели. Чтобы избежать этого, культуры следует при пассажах предохранять от охлаждения. Это еще раз подчеркивает большую чувствительность эндотелия к внешним воздействиям.

Эндотелиальные элементы зоны роста характеризуются сильной базофильией цитоплазмы, зависящей, как показывает проба по Браше, от большого содержания в ней рибонуклеиновой кислоты. Овальные или округлые ядра содержат мелкие зернышки, красящиеся по Фельгену. Хорошо различимы в препаратах, окрашенных гематоксилином, ядрышки (одно крупное, часто неправильной формы, или нескольких мелких) содержат рибонуклеиновую кислоту и по Фельгену не красятся.

В энергично растущих эндотелиальных мембранах очень много клеток, делящихся митозами (рис. 3). Встречаются все стадии митоза. Делящиеся клетки округляются, оставаясь связанными с мембраной, из которой они при этом нередко выклиниваются и смещаются в другую плоскость, тонкими цитоплазматическими нитями. Одной из особенностей культур эндотелия является богатство их элементов мелкими жировыми включениями, не препятствующими высокой митотической активности; при объективе 20× нередко встречается до 7—10 митозов в поле зрения, а при объективе 40× до 4—5. Жировые включения имеются и в самих митотически делящихся клетках.

На периферии зоны роста плоскостные размеры клеток увеличиваются. Местами в ее средних частях встречаются отдельные необычно крупные клетки с одним гигантским ядром.

Наряду с преобладающими одноядерными встречаются двуядерные клетки, реже с 3—9 и более ядрами (рис. 2, б). Двух- и многоядерные клетки образуются amitotическим путем. В составе эндотелиальных мембран зоны роста, кроме того, имеются нередко очень многочисленные безъядерные проплазматические элементы разнообразной формы и размеров, которые образуются путем отделения от клеток участков цитоплазмы (рис. 2, б). Разные стадии их образования прослеживаются на основании картин, постоянно наблюдаемых на препаратах после обработки азотнокислым серебром.

Экстенсивный рост эндотелия с митотическим размножением клеток был, кроме того, получен в трех сериях опытов с эксплантацией частиц аорты кроликов возрастом в 6 мес. и 2 года. Рост эндотелия происходил по тому же типу с преобладанием клеток удлинённой формы.

Эндотелиальная зона роста отличается всей динамикой своих структур соединительнотканых и изученных ранее эпителиальных разрастаний. Наибольшее сходство она обнаруживает с растущим вне организма мезотелием серозных оболочек кроликов (²¹, ²²). И тот и другой образуют в культурах и комплексные мембраны, и разрыхленные сетевидные структуры,

могущие переходить друг в друга и в пространстве, и во времени. Клетки того и другого часто обнаруживают подразделение на более темную эндоплазменную и светлуюэктоплазменную части. Однако в культурах эндотелия границы часто извилисты, а безъядерные элементы многочисленны. Фибринолиз в культурах эндотелия выражен сильнее, чем в культурах мезотелия. Несмотря на значительное сходство, эндотелий и мезотелий качественно отличаются друг от друга.

Сетевидное разрыхление растущего вне организма эндотелия, как и во многих изученных ранее случаях, отнюдь не означает его превращения в клетки соединительной ткани.

Институт онкологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
14 II 1957

ЛИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. M a x i m o v, Mollendorfs Handb. d. mikr. Anat. des Menschen, 2, 1927.
² J. Henle, Allgemeine Anatomie, 1841. ³ R. T h o m a, Virchow's Arch., 230 (1921).
⁴ D. S i n a p i u s, Virchow's Arch. 322 (1942). ⁵ А. А. А. З а в а р з и н, Очерки эволюционной гистологии крови и соединительной ткани Избр. тр., 4, 1933. ⁶ С. И. Щелкунов, Арх. биол. наук, 37 (1935). ⁷ С. И. Щелкунов, Диссертация, Л., 1937.
⁸ Н. Г. Хлопин, Общебиологические и экспериментальные основы гистологии, Изд. АН СССР, 1946. ⁹ Ф. В. Базюлек, ДАН, 109, № 5 (1956). ¹⁰ Н. Л. Каменская, Диссертация, Л., 1956. ¹¹ Н. А. Колесникова, ДАН, 58, № 6 (1947).
¹² Н. А. Колесникова, ДАН, 84, № 1 (1952). ¹³ А. Д. Смирнов, ДАН, 93, № 4 (1953). ¹⁴ А. Д. Смирнов, Диссертация, Л., 1954. ¹⁵ А. Д. Смирнов, Вестн. хирург., № 8 (1855). ¹⁶ Н. Г. Хлопин, ДАН, 100, № 4 (1956). ¹⁷ Н. А. Шевченко, ДАН, 83, № 3 (1952). ¹⁸ Y. Arnold, Virchow's Arch., 66 (1876).
¹⁹ R. Chambeers. B. Swelfach, J. Cell. and Comp. Physiol., 15 (1940).
²⁰ B. Sweifach, Ann. N. Y. Acad. Sci., 61, № 3 (1955). ²¹ N. Chlopin, Arch. f. exp. Zellforsch., 19 (1936). ²² N. Chlopin, Acta Zool., 18 (1937).
ЖИРНОВА Зак. 1443

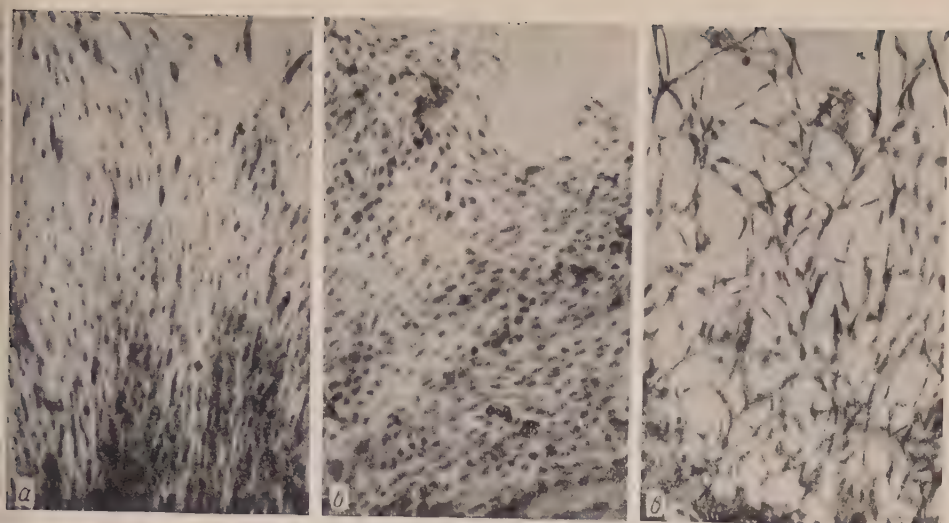


Рис. 1

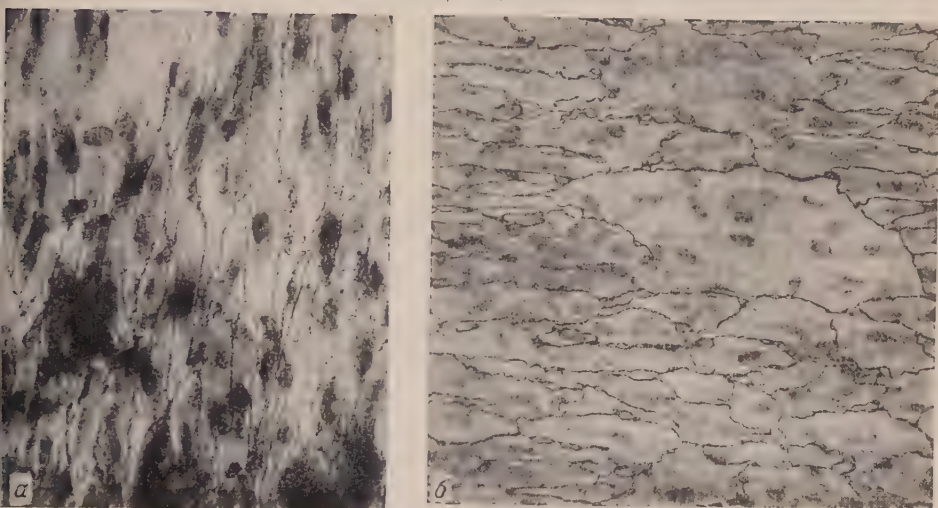


Рис. 2

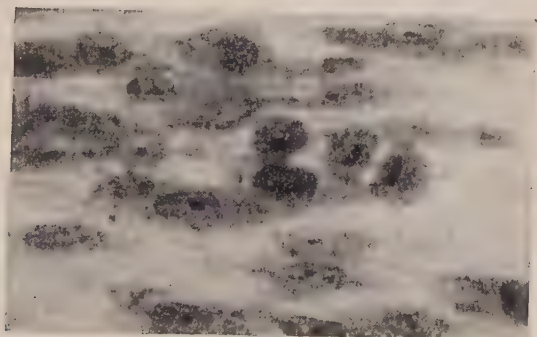


Рис. 3

рис. 1. Участки эндотелиальной зоны роста разного строения. Тотальные препараты. Формалин, гематоксилин Карачи. Микрофото. Увеличение $80\times$. а — 8-дневная культура из яремной вены 4-месячного кролика — комплексная мембрана, состоящая из удлиненных клеток; б — 8-дневная культура из задней вены 4-месячного кролика — комплексная мембрана, состоящая из полигональных клеток; в — 7-дневная культура из яремной вены 5-месячного кролика — плоскостная сеть, состоящая из удлиненных и звездчатых клеток.

рис. 2. Участки комплексных эндотелиальных мембран зоны роста. Тотальные препараты. Серебрение границ. Формалин, гематоксилин Яснонна. Микрофото. Увеличение $80\times$. а — 13-дневная культура из задней вены 6-месячного кролика; сомкнутые одно- и двухядерные клетки удлиненной формы, отделенные линиями границ; б — 15-дневная культура из задней вены 6-месячного кролика — в составе мембраны одно- и двухядерные клетки, два многоядерных симпласта и многочисленные многоядерные протоплазматические элементы разной формы, разделенные извилистыми и петлеобразными линиями границ.

рис. 3. Митозы в эндотелиальных клетках зоны роста. 8-дневная культура из яремной вены 6-месячного кролика. Тотальные препараты. Формалин, гематоксилин Карачи. Микрофото. Увеличение $600\times$

Е. П. СОКОЛОВА и В. С. ЖАЛНИН

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ВОЗРАСТА ЦВЕТКА НА ГИБРИДНОЕ ПОТОМСТВО ЯБЛОНИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 14 IX 1956)

Для выяснения вопроса о влиянии возраста опыляемого цветка на гибридное потомство яблони нами в 1954 году было произведено скрещивание чуринского сорта яблони Лепин Шафранный в качестве женского растения и яблони Недзведского, обладающей красной окраской всех частей растения, в качестве мужского растения. Последняя рекомендована для этой цели И. В. Мичуриным (1).

Таблица 1

Дата одсчета	Вариант опыта	Число растений	В том числе		
			красных	промежуточных	зеленых
8 III	I	198	62 (31)	136 (69)	—
	II	187	39 (20)	148 (80)	—
	III	181	58 (32)	123 (68)	—
20 IV	I	121	36 (29,8)	85 (70,2)	—
	II	162	33 (20,4)	129 (79,6)	—
	III	159	42 (27)	117 (73)	—
29 IV	I	91	9 (10,0)	21 (23,0)	61 (67,0)
	II	95	6 (6,4)	13 (13,6)	76 (80,0)
	III	112	23 (20,5)	20 (17,9)	69 (61,6)

Примечание. В скобках число экземпляров в % к общему.

Опыление проводилось по трем вариантам: I — опыление молодого цветка; II — опыление нормального зрелого цветка; III — опыление старого цветка, находящегося на грани отмирания.

Исходя из положения о самостерильности яблони (2), мы проводили опыты без кастрации. Работа по изоляции и опылению проводилась по обычной методике. Осенью были получены плоды, из которых в ноябре было получено около 500 семян.

Зимой 1954—1955 г. семена прошли стратификацию, а в середине февраля были посеяны в стандартные посевные ящики и помещены в оранжерею. Высадки в открытый грунт: 22 II (через 10 дней после посева) появились всходы.

О передаче красной окраски отцовского растения можно было судить только по тому, что все растения оказались в той или иной степени окрашены. 25 V сеянцы были высажены в открытый грунт на расстоянии 30 × 20 см. В течение весны и лета было произведено 3 учета уклонов растений в материнскую и отцовскую стороны. При первом и втором подсчетах все сеянцы были красными в той или иной степени, поэтому отдельно учитывались

растения с красной окраской всех частей сеянца («красные») и отдельно с частичной красной окраской некоторых частей, которые условно принимались как «зеленые»; однако среди последних чисто зеленых не было. При последнем, третьем подсчете у многих сеянцев красная окраска исчезла, и поэтому учитывались сеянцы красные, переходные (с частичной красной окраской) и зеленые (см. табл. 1).

Данные табл. 1 показывают, что в I и III вариантах преобладают растения, уклонившиеся в отцовскую сторону. Это подтверждает положение о том, что при опылении молодого и старого цветков сила наследственной передачи признаков материнского растения потомству ослаблена, ибо в молодом цветке ткани еще не вполне сформированы и менее физиологически активны по сравнению со зрелым цветком, а в старом цветке физиологическая активность тканей снижена вследствие его старения. Это и приводит к уклонению сеянцев в отцовскую сторону.

Эти предварительные данные говорят также о том, что при опылении молодых и старых цветков можно получить большее количество растений, уклоняющихся в отцовскую сторону, чем при опылении нормального зрелого цветка.

Плодоовощной институт им. И. В. Мичурина
г. Мичуринск

Поступило
14 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

И. В. Мичурин, Итоги шестидесятилетних работ, 1949. ² Я. С. Айзенштат, Селекц. и семеновод., 1948. ³ А. Я. Кузьмин, ДАН, 59, № 2 (1948). ⁴ С. Ф. Черненко, Научное плодоводство, 1 (1934). ⁵ А. С. Татаринцев, Тр. Плодоовощн. инст. им. И. В. Мичурина, 6 (1950).

Ю. И. СОРОКИН

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ХЕМОСИНТЕЗА В ВОДОЕМЕ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 19 II 1957)

Многие из существенных процессов, происходящих в водоемах в зимних условиях, связаны с активностью бактерий, которые не прекращают своей жизнедеятельности при температурах порядка от 0 до 2°. К числу этих процессов относятся, в частности, распад органических веществ в иловых отложениях, образование и окисление метана, нитрификация. В зависимости от степени трофии водоема и отдельных его участков бактериальные процессы иногда протекают зимой с большой интенсивностью и вызывают такие явления, как «заморы», накопление подо льдом метана, вспышки разложения зоопланктона, связанные с обильным развитием бактерий. В связи с этим большой интерес представляет вопрос о том, в какой степени низкие температуры, которые имеют место в водоемах зимой, влияют на интенсивность протекающих в них бактериальных процессов.

В результате исследований, проведенных на Рыбинском водохранилище против Биологической станции АН СССР «Борок», на бывших руслах Волги и ее небольшого протока — Красного ручья, зимой 1954—1955 гг.), нами было установлено, что в определенных его участках в придонном слое воды с большой активностью протекает бактериальный хемосинтез. Этот процесс идет здесь главным образом за счет окисления метана и водорода, накапливающихся в воде при распаде органических веществ в иловых отложениях. Согласно указанным наблюдениям, величины хемосинтеза в зимних условиях в ряде случаев значительно превосходят летние величины. При этом следует отметить, что автотрофная микрофлора зимой в придонных слоях значительно преобладала над сапрофитной микрофлорой, в связи с чем зависимость скорости хемосинтеза от температуры можно было с достаточным основанием использовать в качестве показателя влияния температуры на общую интенсивность микробиологических процессов в водоеме. Непосредственная задача исследования состояла в том, чтобы сравнить интенсивность хемосинтеза в воде и в илах при средних зимних (0,5—0,8°) и средних летних (18—20°) температурах.

Хемосинтез в воде определялся с применением углерода C^{14} (1,2). Для его определения вода из батометра наливалась в склянки емкостью 120 мл через пробку, конец которой затягивался двойным слоем частого планктонного сита для отделения фитопланктона. В склянки добавлялось по 1 мл раствора $C^{14}O_2$ с активностью около $6 \cdot 10^5$ имп/мл, и они сразу же затемнялись (помещались в черные мешочки). После определенного периода инкубации вода из склянок профильтровывалась через мембранные фильтры № 2, на которых после обработки их HCl определялась радиоактивность органического вещества, образовавшегося за счет хемосинтеза (r). Одновременно определялась общая радиоактивность в склянках (R) путем осаждения радиоактивного карбоната с помощью $BaCl_2$ и общее содержание углерода CO_2 и карбонатов (C_K). Величина хемосинтеза в миллиграммах органического вещества за период (C_x) определялась по формуле: $C_x = \frac{r \cdot C_K}{R}$.

Для определения хемосинтеза 1 г сырого ила из поверхностного слоя иловых отложений вносился в пробирки, в которые затем добавлялось 4—5 мл воды и 1 мл раствора изотопа с активностью порядка $5 \cdot 10^{10}$ имп/мл. Пробирки герметически закрывались и помещались в черные мешочки. После нескольких дней инкубации содержимое пробирок разводилось 0,00004 N

КОН до 30 мл. После длительного встряхивания небольшой объем этой взвеси (после отстаивания для осаждения крупных частиц) профильтровывался через мембранный фильтр № 2. Фильтры обрабатывались HCl для удаления радиоактивного карбоната и просчитывались под счетчиком. В отдельной пробе ила определялось содержание растворимых бикарбонатов и CO₂ отгонки в специальном приборе при pH=5. Величина хемосинтеза рассчитывалась по формуле, приведенной выше.

Результаты некоторых из подобных определений приведены в табл. 1. Они показывают, что зимой в поверхностном слое иловых отложений суточный хемосинтез достигает величины порядка 2 мг углерода на 1 л сырого ила, что соответствует приросту примерно 29,5 мг сырой биомассы бактерий или около 36 млрд. бактерий на 1 л ила в сутки. При среднем содержании бактерий в поверхностном слое грунта бывшего русла Волги около 0,7 млрд. в 1 г сырого ила за 1 сутки за счет хемосинтеза обновляется около 5% общей биомассы бактерий. При повышении температуры (от 0,5 до 18—20°) скорость хемосинтеза возрастает в 2,8—3,2 раза. Указанное соотношение между скоростями хемосинтеза сохраняется даже при длительной инкубации (12 суток).

Скорость хемосинтеза в придонной воде в том же районе в условиях водоема подо льдом составила 0,006—0,0012 мг С на 1 л. Эта величина соответствует примерно 0,085—0,17 мг/л сырой биомассы бактерий, или 106—203 тыс. бактерий в 1 мл. При содержании в воде около 1 млн. бактерий в 1 мл — в придонном слое бывших русел рек зимой обновляется за счет хемосинтеза 10—20% общего числа бактерий. Повышение температуры от 0,5 до 18—20° вызывает ускорение хемосинтеза в 2,3—2,5 раза при продолжительности инкубации склянок не более 2—3 суток. При инкубации склянок в течение 4—6 суток эта величина значительно снижается и через 6—8 суток приобретает отрицательное значение, т. е. абсолютная величина хемосинтеза при 0,5° превосходит таковую при 20°. Напомним, что в илах соотношение скоростей хемосинтеза при низкой и высокой температуре не изменяется даже после 12 дней инкубации (табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры на хемосинтез

Дата	Срок инкубации (сушки)	Температура (°C)	CO ₂ + бикарбонаты (мгС на 1 л)	Общая радиоактивность R (имп/мин.)	Радиоактивность γ (имп/мин·л)	Суточный хемосинтез (мгС на 1 л)	Степень ускорения хемосинтеза при более высокой температуре	Температурный коэффициент K ₁₀
В иле								
20 I	5	20	750	12,7·10 ⁶	4,82·10 ⁶	5,7	2,83	1,45
		0,5	750	12,7·10 ⁶	1,7·10 ⁶	2,01		
3 IV	4	20	710	5,2·10 ⁷	2,52·10 ⁶	8,61	3,28	,7
		0,85	710	5,2·10 ⁷	0,763·10 ⁶	2,62		
14 II	4	18	620	19,4·10 ⁷	10,5·10 ⁶	8,01	2,8	16,1
		0,5	620	19,4·10 ⁷	3,6·10 ⁶	2,87		
	12	18	620	19,4·10 ⁷	24,1·10 ⁶	6,41	2,86	16,3
		0,5	620	19,4·10 ⁷	8,45·10 ⁶	2,24		
В воде								
2 II	3	18	34	4,05·10 ⁶	4960	0,0139	2,32	1,32
		0,5	34	4,05·10 ⁶	2160	0,0060		
9 III	2	20	28,4	5,2·10 ⁶	11200	0,0304	2,53	1,31
		0,7	28,4	5,2·10 ⁶	4400	0,012		
10 II	2	18	23,7	4,1·10 ⁶	7350	0,0212	2,29	1,31
		0,5	23,7	4,1·10 ⁶	3220	0,0093		
		18	23,7	4,1·10 ⁶	6780	0,0097		
	4	0,5	2,7	4,1·10 ⁶	4650	0,0067	1,45	(0,82) (-1,44)
		18	23,7	4,1·10 ⁶	3300	0,0024		
		0,5	23,7	4,1·10 ⁶	6800	0,0049		

Для выяснения причин этого явления мы проанализировали ход хемосинтеза в придонной воде в течение 20 дней при температуре 0,8 и 20°. Придонная вода наливалась в склянки; после добавления в них раствора изотопа

на их часть помещалась в водоем под лед, а другая — в термостат на 20°. Через определенные промежутки времени в склянках в течение 20 дней определялся хемосинтез. Результаты одного из подобных опытов приводятся на рис. 1. Они показывают, что сравнительно постоянное отношение скоро-

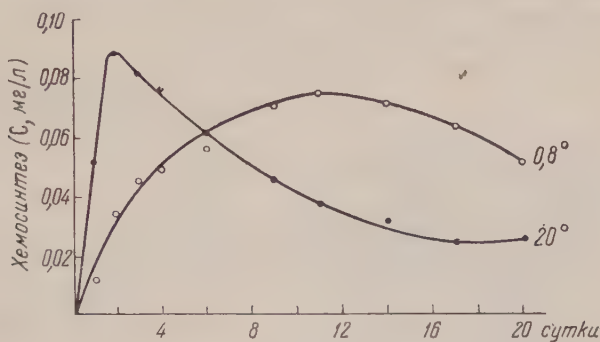


Рис. 1

й хемосинтеза при 0,8 и 20° сохраняется лишь первые 2 суток. При более длительной инкубации склянок при 20° абсолютная величина хемосинтеза начинает быстро падать. Очевидно в этих условиях автотрофные бактерии используют за 2 суток весь имеющийся в воде запас веществ, который служит энергетическим материалом для хемосинтеза, а затем начинают использовать органическое вещество, новообразованное при хемосинтезе, на обмен. Из рис. 1 видно, что в условиях водоема при 0,8° хемосинтез достигает почти той же величины, что и при 20°, но через более длительный срок. Результаты описанного опыта указывают на то, что источником энергетического материала для хемосинтеза являются продукты анаэробного распада органического вещества в илах. Поэтому в воде, изолированной от ила, рост хемосинтеза быстро падает из-за недостатка энергетического субстрата. В илах же запас этого субстрата возобновляется, и поэтому скорость хемосинтеза мало снижается даже при длительной инкубации.

Полученные данные дают возможность рассчитать с достаточным приближением температурный коэффициент K_{10} , характеризующий скорость химических и биохимических реакций. Он равен отношению:

$\frac{\text{скорость реакции при } 10^\circ}{\text{скорость реакции при } t^\circ}$. Для большинства биохимических реакций величина колеблется в пределах 1,3—2,0⁽³⁾. Как показывают наши данные, температурный коэффициент для процесса хемосинтеза, как по-видимому и для других бактериальных процессов в водоеме, колеблется в пределах 1,3—1,7. Такие сравнительно небольшие значения температурного коэффициента для бактериальных процессов, происходящих в водоеме, позволяют нам присоединиться к мнению С. И. Кузнецова⁽⁴⁾, который полагает, что температура не является для них решающим ограничивающим фактором. Наличие или отсутствие окисляемого питательного субстрата влияет на интенсивность микробиологических процессов в водоемах в большей степени, чем колебания температуры. В частности, как указывалось выше, зимой хемосинтез в прибрежных слоях часто бывает выше, чем летом, так как зимой в воде накапливается больше метана, водорода, аммония, сероводорода и других веществ, служащих энергетическим субстратом для хемосинтеза.

Институт биологии водохранилищ
Академии наук СССР

Поступило
18 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Ю. И. Сорокин, ДАН, 105, № 6 (1955).² Ю. И. Сорокин, Микробиология, 24, № 4 (1955).³ Д. Б. Самнер, Г. Ф. Сомерс, Химия ферментов и смежных исследований, ИЛ, 1948. ⁴ С. И. Кузнецов, Роль микроорганизмов в круговороте веществ в водоемах, 1952.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. Х. МОЛОТКОВСКИЙ

**ЯВЛЕНИЕ ПОЛЯРНОСТИ
И СМЕЩЕНИЕ ПОЛА У КУКУРУЗЫ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 10 XII 1956)

Исследованиями Жуайе-Лавернь⁽¹⁹⁾, основанными на открытии Е. О. Манойлова⁽³⁾, установлено значение величины окислительно-восстановительного потенциала для формирования пола растений. Сдвиг биохимических процессов в тканях в сторону окисления обуславливает мужскую, а в сторону восстановления — женскую сексуализацию. Эффективность применения данного положения для объяснения сущности сексуализации тканей растения была подтверждена исследованиями других авторов^(1, 4, 5, 12).

В литературе существуют указания на различную природу факторов, вызывающих сдвиги в окислительно-восстановительной способности тканей, а в связи с ней и на смещение пола у растений⁽⁴⁾.

Основываясь на некоторых данных собственных исследований по выяснению роли корневой системы в образовании репродуктивных органов^(8, 9, 13), мы сделали попытку сместить пол у кукурузы путем нарушения ее полярности способом обрезки корней в начальной фазе прорастания зерна.

Мы обрезали корешки по мере их появления в продолжение 10 дней (с 20 по 29 VI 1950 г.) у проростков от семян кукурузы (сорт Воронежская) с увлажненного водой ложа, после чего они высаживались в почву (I вариант).

Учитывая литературные⁽¹⁸⁾, а также наши собственные данные^(6, 7, 10, 14) о роли стимуляторов роста в формообразовательных процессах у растений, мы одновременно с этой же целью использовали для намачивания семян растворы 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (ДУ) и частично гетероауксина.

Зерна кукурузы проращивались в чашках Петри на увлажненной 0,001% раствором ДУ фильтровальной бумаге в продолжении 10 дней (II вариант).

У части проростков кукурузы на 0,001% растворе ДУ обрезали корни по мере их появления (III вариант). По истечении 10 дней проростки высадили в почву.

Часть растений III варианта после посадки в почву опрыскивали в фазе 2 листиков через день в продолжении 15 дней 0,001% раствором ДУ (IV вариант).

Основным контролем служили растения, выросшие из семян, которые перед посевом в течение 10 дней намачивались в обыкновенной воде (V вариант).

В каждом варианте было по 20 растений. Результаты опыта представлены в табл. 1.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают задержку в росте всех растений, бывших в опыте, по сравнению с контролем, за исключением тех, у которых в продолжение 10 дней обрезались корни (I вариант).

По числу початков на одно растение первое место занимают растения, подвергавшиеся всем операциям: обрезке корней, намачиванию семян в растворе ДУ и обработке этим стимулятором листьев. В то же время по вы- те растения этого варианта занимали самое последнее место.

Рассматривая растения кукурузы различных вариантов с точки зре- ния смещения у них признаков пола, мы можем констатировать самый льшой процент (35%) отступления от нормы опять-таки у растений IV рианта. У семи растений из этого варианта вместо метел- к образовались початки. У ух растений из семи сдвиги ксуализации в женскую сто- ну были настолько глубоки, о никаких признаков метелок них мы не наблюдали. Это ли растения карлики, дости- вшие 35—40 см. (рис. 1).

У остальных пяти экземпля- в наряду с початками остава- сь в незначительном количе- ве элементы метелки.

Особенно благоприятно на ещении сексуализации в сто- ну женского пола сказалось рыскивание растений раство- м ДУ. Помимо действия че- з листья, капли раствора, попадая в раструб листьев, могли достигать нек роста стебля и непосредственно влиять на их ткани, вызывая сдвиги

обмене веществ в сторону образования признаков женского пола.



Рис. 1. Растение феминизированной кукурузы. Высота 40 см. Описание в тексте

Таблица 1

Смещение пола у растений кукурузы сорта Воронежская, подвер- гавшихся обрезке корней и обработке раствором ДУ

Показатели состояния растений	Варианты обработки растений				
	I	II	III	IV	V
Высота растений, см	173,4	121,2	118,7	92,5	160,8
Число початков на растении (среднее)	1,08	1,0	1,0	1,75	1,5
Число растений со смещенным по- лом, %	10	15	20	35	нет

Наблюдалось смещение пола и в остальных вариантах (I—III). Однако натки у этих растений формировались в меньшем количестве, и не все эле- ты метелки, а только часть их превращалась в початки.

Следует отметить, что при опрыскивании 0,001% раствором гетероаукси- нам удалось для кукурузы сорта Зубовидная 3135 у двух растений из также получить смещение пола.

Среди растений IV варианта мы наблюдали два интересных экземпляра. одного из них во время формирования репродуктивных органов верхняя ть ортотропного органа стебля приняла в пространстве положение пла- тропного органа (рис. 2).

В то же время пластинка листа, влагалище которого служило оберткой кнего початка, поднялась вверх, стала твердой, прочной и заняла место лонившейся верхней части стебля.

Описываемое растение кукурузы фиксирует как бы промежуточную фазу между нормальным состоянием этого растения и состоянием его полной феминизации, т. е. когда оно лишено метелки. (рис. 1).

На данном экземпляре ясно видна тенденция к ликвидации маскулинизированной части его побега. Верхушечная часть побега, в которой сдвиг окислительно-восстановительных процессов направлен в сторону относительного увеличения окислительных реакций, отклоняется в сторону, т. е. происходит нарушение полярности данного органа. Феминизированная ниже расположенная часть стебля, где окислительно-восстановительные процессы сдвинуты в сторону увеличения восстановительных реакций, остается в нормальном положении.

Нашими исследованиями установлено полярно противоположное распределение активности каталазы и пероксидазы у кукурузы, а именно:

активность каталазы ступенчато возрастает вдоль стебля от основания к верхушке, а пероксидазы — в обратном направлении ⁽¹⁵⁾. Следовательно, активность одного из окислительных ферментов — каталазы является самой высокой у того полюса стебля кукурузы, где ткани его стадийно самые старые, а возрастно, наоборот, — самые молодые.

Активность другого фермента — пероксидазы увеличивается и достигает максимума у противоположного полюса, где ткани стебля в возрастном отношении самые старые, а в стадийном — самые молодые. Поэтому где-то посредине стебля будет наиболее благоприятное сочетание окислительно-восстановительных процессов, равно как и стадийно-возрастного состояния ⁽¹¹⁾, что обуславливает в этом месте образование лучших початков.

Следовательно, образованию признаков женского пола у кукурузы способствует определенное в каждом конкретном случае возрастно-стадийное состояние ее тканей ^(4, 11).

То же самое должно быть сказано и в отношении образования признаков мужского пола у кукурузы и других растительных организмов. Очевидно, крайняя выраженность окислительных способностей и стадийности развития в верхнем полюсе стебля кукурузы благоприятствует образованию там цветков мужского пола.

Эти выводы подтверждаются результатами наших наблюдений над появлением мужских и женских признаков у колосоподобных соцветий грецкого ореха при вторичном цветении ⁽¹²⁾.

Таким образом, на основе взаимодействия полярно противоположных обменных реакций, определяющих сексуализацию тканей и смещающихся в зависимости от условий среды, происходит образование у растений кукурузы цветков того или иного пола.

В ранее описанных явлениях мы фиксировали внимание главным образом на фактах нарушения продольной полярности у растений кукурузы. Растение, представленное на рис. 3, демонстрирует нам явление нарушения поперечной полярности ⁽²⁾ в результате воздействия условий IV варианта нашего опыта. Мы наблюдаем здесь весьма любопытное явление изменения морфо-физиологических особенностей кукурузы. Восемнадцать ее супротивных листьев, попарно охватывая своими влагалищами междоузлия стебля, придают побегу характер симметричного образования.



Рис. 2. Растение кукурузы с нарушенной полярностью побега.
Описание в тексте

Таким образом, стимуляторы роста вероятно способны воздействовать посредственно на белковую молекулу. Следовательно, нарушая посред-



Рис. 3. Растение кукурузы с супротивными листьями. Описание в тексте

вом воздействия стимуляторами роста полярность обмена веществ, можно управлять развитием и расщеплять наследственную природу кукурузы других растительных организмов.

Поступило
14 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Вальтер, М. Ф. Лилиенштерн, Тр. лаб. физиол. и биохим. раст., (1934). ² Н. П. Кренке, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3 (1940). ³ Е. О. Маной-
в, Тр. по прикл. бот. и селекц., 13, в. 2 (1924). ⁴ Е. Т. Минина, Смещение пола
растений воздействием факторов внешней среды, 1952. ⁵ Г. Х. Молотковский,
в. бот., № 5—6 (1940). ⁶ Г. Х. Молотковский, Г. В. Поручький, Бот.
СР, № 20/28 (1939). ⁷ Г. Х. Молотковский, Г. В. Поручький, Бот.
рн. УРСР, 11, № 1 (1941). ⁸ Г. Х. Молотковский, Агробиология, № 2 (1946).
Г. Х. Молотковский, Уч. зап. Черновицк. гос. унив., 1, в. 1, сер. биол. (1948).
Г. Х. Молотковский, С. И. Пашкарь, ДАН, 69, № 1 (1949). ¹¹ Г. Х. Молот-
вский, ДАН, 72, № 3 (1950). ¹² Г. Х. Молотковский, Юл. Г. Молот-
вский, Бюлл. МОИП, отд. биол., 7 (5) (1952). ¹³ Г. Х. Молотковский,
Г. Глускина, Наук. зап. Чернівецьк. держ. унів., 15, в. 4, сер. биол. (1954).
Г. Х. Молотковский, Н. И. Вологовская, ДАН, 70, № 1 (1950). ¹⁵ Г. Х. Мот-
тковский, Юр. Г. Молотковский, Д. В. Слободянська, Ботанічн.
рн. 11, № 1 (1954). ¹⁶ Г. Х. Молотковский, Юл. Г. Молотковский, ДАН,
3, № 5 (1955). ¹⁷ Г. Х. Молотковский, Праці експед. Чернівецьк. держ.
в., сер. биол., 1 (1955). ¹⁸ Н. Г. Холодный, Фитогормоны. Очерки по физиоло-
гии гормональных явлений в растительных организмах, Киев, 1939. ¹⁹ Ph. Joyet-
a w e r g n e, La physicochimie de la sexualité, Protoplasma, Monographie, 1931.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. А. ПРОКОФЬЕВ и М. Т. ГОДНЕВА

**ЗНАЧЕНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ
ПЛОДОВ МАКА МАСЛИЧНОГО ДЛЯ РАЗВИТИЯ СЕМЯН
И НАКОПЛЕНИЯ В НИХ ЖИРА**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 III 1957)

У многих растений плоды на ранних фазах развития обладают зеленой окраской и фотосинтезируют; некоторые из них сохраняют ассимилирующую ткань и в зрелом состоянии.

Выяснению значения фотосинтеза плода посвящены работы ряда исследователей. По Вильштеттеру⁽¹⁾, фотосинтез молодых плодов имеет величину, лишь немного уступающую величине фотосинтеза листьев этих растений. В ряде работ^(2, 3) было показано, что при затемнении плодов число семян в них заметно сокращается. Это указывает на значение фотосинтетического процесса для нормального развития плода.

Продукты фотосинтеза плода принимают участие в его питании, о чем говорят опыты с применением метода меченых атомов^(4, 5); при ухудшении притока ассимилятов из листьев активность фотосинтеза плода может повышаться⁽⁶⁾.

На основании опытов с плодами томата Курсановым и Вартапетяном⁽⁷⁾ было высказано предположение о том, что зеленая ассимилирующая ткань принимает участие в реутилизации избытка CO_2 , выделяемой при дыхании и создании условий, способствующих протеканию аэробных процессов в плодах.

С целью изучения данного вопроса нами исследовалось значение фотосинтетической деятельности плодов мака для формирования плодов и семян и накопления в семенах жира. Растения мака выращивались на опытном участке Института физиологии растений им. К. А. Тимирязева АН СССР в Москве на Ленинских горах. Опыты проводились в 1953 и 1954 гг.

Коробочки мака в молодом возрасте обладают фотосинтетической деятельностью. Как было нами установлено, интенсивность этого процесса у плодов на 10—12 день (считая с момента цветения) равна фотосинтезу листьев среднего яруса. Количество хлорофилла в плодах к этому времени также приближается к содержанию его в листьях. На 17—18 день после цветения плоды начинают белеть, и содержание хлорофилла в них заметно уменьшается.

Для исключения фотосинтеза плода коробочки мака затемнялись на второй день после цветения, для чего помещались в специальные камеры из целлулоидной пленки (объем 1 л), оклеенные изнутри черной бумагой, а снаружи (для избежания перегрева) — белой. В каждую камеру помещалось 3—4 коробочки. Заключение коробочек в камеры изменяло условия температуры и влажности, поэтому контролем в опыте служили коробочки, помещенные в светлые, прозрачные камеры такого же объема с теми же условиями температуры и влажности.

Пробы брались через 5 дней, в каждую пробу входило 10—12 коробочек мака.

Взятые пробы обрабатывались следующим образом: определялся сухой вес коробочки мака, влажность, число и вес семян в одной коробочке (средние по 10 коробочкам). Семена фиксировались водяным паром в аппарате Коха в течение 15 мин., сушились в вентиляционной сушилке 4 часа и доводились до абсолютно-сухого веса в вакуум-эксикаторе. Определение жира в семенах производилось рефрактометрическим методом ⁽⁸⁾, причем масло получали на ручном гидравлическом прессе. Для получения некоторого представления о качестве масла определялся его показатель преломления рефрактометром Аббе—Цейса.

Полученные данные представлены в табл. 1, из которой видно, что помещение растений в светлые камеры вызвало заметное падение масляности семян, вероятно за счет увеличения влажности воздуха в камерах. Что же

Таблица 1

Влияние затемнения плодов мака на формирование семян и накопление в них масла

Возраст коробочек (дней после цветения)	Состояние коробочек и семян	Сырой вес 1 коробочки (г)	Число семян в 1 коробочке	Количество жира в 1000 семян (мг)	Абс. вес (мг)	Содержание масла (% на сухой вес семян)	Влажность семян (% воды на абс. сухое вещество)
I. Коробочки вне камер							
6	Коробочки зеленые, семена прозрачные	7,7	—	—	—	9,7	88,1
14	Коробочки зеленые, семена белые	7,2	—	137	305	39,2	81,4
20	Коробочки белые, семена желтые	6,4	2640	162	377	43,0	61,0
25	Коробочки желтые, семена коричневые	5,2	—	210	430	48,9	40,5
II. Коробочки в светлых камерах (контроль)							
6	То же, что и в I варианте (соответственно)	6,5	—	—	—	4,6	87,7
14		6,7	—	105	271	38,9	72,0
20		—	2465	141	355	39,7	65,1
25	Семена более темные, чем в I варианте (соответственно)	5,6	—	184	428	43,1	46,4
III. Коробочки в темных камерах							
6	В коробочках много недоразвитых семян	6,5	—	—	—	4,5	88,7
14	Коробочки белые, семена желтые	7,6	—	84	214	39,1	79,1
20	Семена темно-коричневые	4,2	1704	97	253	38,2	66,1
25	Семена черные	4,5	—	132	330	40,0	48,0

касается веса коробочек, числа семян на одну коробочку, а также абсолютного веса семян, то эти величины у растений, помещенных в светлые камеры, изменяются мало.

При сравнении результатов, полученных при помещении растений в светлые и темные камеры, где условия влажности и температуры были одинаковыми, видно, что при затемнении заметно нарушается нормальное развитие коробочек, они теряют на 5—6 день зеленую окраску, число полноценных семян в них меньше по сравнению с контролем. Снижается также и абсолютный вес семян. Содержание жира в семенах приблизительно на 3% ниже, чем в семенах коробочек из светлых камер.

Следующий опыт состоял в том, что затемнялись листья растений мака, и таким образом питание плодов осуществлялось исключительно за счет их

собственной фотосинтетической деятельности. В этом опыте растения помещались в специальные ящики так, что на свету оставались только коробочки мака, ящики же затягивались черной бумагой, черной и белой материей.

Растения помещались в ящики на 3—4 день после цветения. Повторность опыта была трехкратная. Опыт проводился на том же участке, что и предыдущий. В каждую пробу входило 6—8 растений. Контролем служили незатемненные растения мака. Взятые пробы обрабатывались описанным выше способом.

Результаты опыта представлены в табл. 2; судя по ним, на первых этапах развития (4—10 день после цветения) плоды растений с затемненным листьями по внешнему виду мало отличались от контрольных. Их рост не нарушался, зеленая окраска не исчезала. На 12—14 день после цветения опытных растений коробочки начали сильно желтеть. При вскрытии таких коробочек обнаружилось значительное количество недоразвитых семян. Это хорошо видно при сравнении числа семян на одну коробочку опытных и контрольных растений.

Таблица 2

Развитие плодов и семян за счет фотосинтеза плода при затемнении листьев

Возраст коробочек (дней после цветения)	Состояние коробочек и семян	Содержание влаги (% на сухой вес)	Сырой вес одной коробочки (г)	Сухой вес семян 1 коробочки (мг)	Абс. вес (мг)	Содержание жира	
						в % на сухой вес	в 1000 семян (мг)
Незатемненные растения (контроль)							
6	Коробочки зеленые, семена прозрачные, водянистые	88,1	7,7	332	—	9,7	—
12	Коробочки зеленые, семена белые	84,7	9,7	452	—	—	—
14	То же	81,4	7,2	—	305	39,2	137
	Коробочки побелевшие, семена коричневые	61,1	6,3	976	377	43,0	162
20	Коробочки белые, семена темно-коричневые	40,5	5,2	1416	430	48,9	210
Затемненные листья							
6	Коробочки зеленые, семена прозрачные	88,2	6,5	223	—	7,1	—
12	Коробочки зеленые, семена белые, нормальные	71,0	7,6	—	—	20,1	—
14	Коробочки по цвету не отличаются от контроля, много недоразвитых семян	—	6,3	—	187	23,0	43
20	Коробочки засохшие, семян в них мало	67,7	4,2	396	253	21,9	56
25	Коробочки сухие, семена неразвитые, черные	35,7	2,1	—	230	20,7	42

Развитие оставшихся семян также значительно ухудшалось, что видно из уменьшения их сухого веса. Содержание жира, которое вначале было одинаковым в семенах опытных и контрольных растений, к моменту созревания семян (на 20—25 день) составляло у опытных растений около 21%, а у контрольных 49%.

Результаты вышеизложенных опытов с затемнением коробочек и листьев мака показывают, что затемнение плодов, так же как и затемнение листьев, уменьшает количество семян в плодах. Такое же действие оказывают и другие неблагоприятные факторы (8).

Основное питание семян в плодах мака осуществляется за счет притока ассимилятов из листьев. Об этом говорит как резкое ухудшение развития

ны при затемнении листьев, так и относительно нормальное развитие семян в затемненных плодах при сохранении фотосинтеза листьев. При затемнении листьев накопление жира в семенах резко падает. При затемнении же плодов масличность семян почти не снижается.

Сокращение числа семян в затемненных плодах мака говорит о значении фотосинтеза плода для нормального его развития.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
27 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Willstätter, A., Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlenhydrate, Berlin, 1918. ² С. Иванов, Сообщ. бюро по частн. растениевод., в. 2, 3 (1932). ³ Р. Альбрехт, Л. Гаврилова, В. Любименко, Изв. Бот. сада СССР, 25, в. 3—4, 305 (1932). ⁴ А. Курсанов, Э. Вискребенцева, Изв. Бот. сада СССР, 1, в. 2 (1954). ⁵ В. Понтович, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Засед. Отд. биол. наук, 1955. ⁶ А. Курсанов, Plant. (1956). ⁷ А. Курсанов, Б. Вартапетян, Физиол. раст., 3, (1956). ⁸ А. Ермаков, В. Арасимович, М. Смирнова, И. Мурри, Изв. Бот. сада СССР, 39, в. 2 (1955).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

М. Л. БОРОВСКИЙ

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ
ИЗМЕНЕНИЙ, НАБЛЮДАЮЩИХСЯ В ОРГАНИЗМЕ
В УСЛОВИЯХ ГОМОТРАНСПЛАНТАЦИИ НЕРВА**

(Представлено академиком А. Д. Сперанским 23 VII 1956)

Систематические экспериментально-морфологические исследования (1-2), посвященные изучению нейродистрофических процессов, обнаружив в определенных условиях опытов 2 типа регенерации нерва адекватный и неадекватный — и показали, что при некоторых воздействиях на организм мы можем влиять на процессы де- и регенерации поврежденного нерва, делая их адекватными в одних условиях и неадекватными в других. Целью дальнейших исследований было изучение морфо-физиологических показателей, характеризующих адекватность или неадекватность не только регенерации поврежденного нерва, но и процессов, одновременно протекающих в центральной и периферической нервной системе и в иннервируемых тканях организма.

В ходе изучения нейродистрофических процессов и их гистопатологического эквивалента на модели травм периферического нерва мы в последнее время больше усложняли эти травмы и в настоящее время перешли к исследованию названных процессов в условиях экспериментально вызванного дефекта нервного ствола и замещения этого дефекта гомотрансплантатом нерва.

Исходя из многочисленных литературных данных, мы приходим к заключению, что трансплантат нерва не может служить «мостом», так как в конечном итоге он рассасывается и замещается соединительной тканью, а прорастающие по нему регенерировавшие аксоны гибнут. Трансплантат должен быть не консервированным, мертвым, а свежим или переживающим, так как первый подвергается некрозу и замещению соединительной тканью, а второй — некробиозу, т. е. участвует в разрушении и выносе старых нервных волокон пересаженого нерва и в создании путей и условий для вырастающих новых аксонов. Отсюда вытекает требование создать такие условия обработки трансплантата нерва, при которых он оставался бы живым до пересадки.

Для получения переживающего гомотрансплантата нерва мы консервировали его в рефрижераторе; кроме того, мы разрезали его на тонкие диски перед пересадкой, исходя из того, что любой гомотрансплантат в конечном итоге рассасывается и продукты его распада могут лишь служить материалом, используемым организмом для построения новой соответствующей ткани и замещения имеющегося дефекта. Показано (7-9), что продукты распада тканей стимулируют процесс регенерации различных органов.

Естественно, что размельченный переживающий гомотрансплантат нерва тем быстрее распадается своих тканей быстрее, чем целый отрезок нерва, и тем самым может способствовать более быстрой репаративной регенерации и более успешному замещению дефекта нервного ствола.

Попарно у собак одного пола и возраста и примерно одной породы в стандартных условиях иссекался на середине правого бедра отрезок седалищного нерва длиной в 2,5 или 3 см, помещавшийся в рефрижератор при темп.



Рис. 1

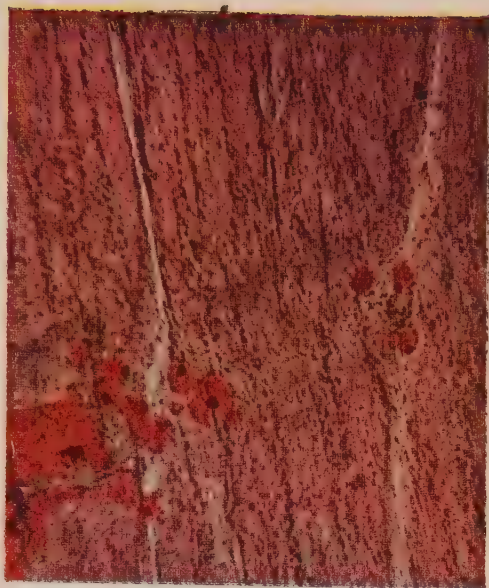


Рис. 2



Рис. 3



Рис. 4

Рис. 1. Правая икроножная мышца контрольной собаки через 15 мес. после гомотрансплантации правого седалищного нерва. Резко выраженное жировое перерождение мышечной ткани. Метод Дэдди. Микрофото, 126 \times

Рис. 2. Правая икроножная мышца подопытной собаки через 15 мес. после гомотрансплантации правого седалищного нерва. Некоторое увеличение числа ядер, жировые прослойки выражены так же, как в нормальной мышце. Метод Дэдди. Микрофото, 126 \times

Рис. 3. Правая икроножная мышца подопытной собаки через 15 мес. после гомотрансплантации правого седалищного нерва. Во всех мышечных волокнах отмечается обильное количество зерен гликогена. Метод Шабдаша. Микрофото, 798 \times

Рис. 4. Спинной мозг S_3 контрольной собаки через 15 мес. после гомотрансплантации правого седалищного нерва. Скопление гликогена в форме шара в вакуоли моторной нервной клетки переднего рога. Метод Шабдаша. Микрофото, 1260 \times

туре —2, —3° на 72 часа. Через 3 суток в стерильных условиях снова нажался правый седалищный нерв, освежались его края и в образовавшийся дефект вставлялся отрезок нерва, взятый у другой собаки и хранившийся в холодильнике, причем этот отрезок у подопытных собак разрезался на поперечные диски, толщиной от 1 до 1½ мм, а у контрольных вставлялся целиком. Центральный и периферический отрезки нерва вместе с вставленным между ними трансплантатом обертывались фибриновой пленкой, на кожу накладывались швы, а на разогнутую конечность — гипсовая повязка на 9 дней.

В заранее намеченные сроки определялись реобазы и хронаксия обоих седалищных нервов у подопытных и контрольных собак, после чего животные попарно убивались кровопусканием и у них для гистопатологического и гистохимического исследования (по методам Марки, Бильшовского—Грос, и жир—по Дедди, на гликоген и рибонуклеопротеиды—по Шабашу) брались седалищные нервы, икроножные мышцы и межпозвоночные узлы (S₁—S₃) с обеих сторон, спинной мозг (S₁—S₃), продолговатый мозг и корешки их сигмовидных извилин. В настоящее время закончены исследования собак: 8 подопытных и контрольных, проживших 7 дней, 6 12 и 15 мес. (5 2 собаки) после операции и одной здоровой неоперированной собаки. Результаты исследования показали следующее. Как правило, компенсация нарушенной функции конечности была лучше выражена у подопытных животных, чем у контрольных, трофические расстройства у первых были больше распространены и слабее выражены, чем у вторых.

При определении реобазы и хронаксии через 6, 12 и 15 мес. после операции мы обнаружили у подопытных собак ответную реакцию с обоих отрезков нерва и тяжа, связывающего их, или лишь с периферического его отрезка — при величине реобазы, колеблющейся от 0,5 до 7,0 в и выше. У контрольных животных в тех же условиях мы не обнаружили никакого тяжа, связывающего центральный и периферический отрезки нерва, и не получили адекватной ответной реакции ни с центрального, ни с периферического отрезков нерва даже при самых высоких цифрах реобазы.

Здесь мы приводим в основном лишь результаты гистохимических исследований на жир и гликоген. У собак, проживших 7 дней после операции, мы обнаружили задержку жирового перерождения нервных пучков в правой икроножной мышце у подопытного животного по сравнению с контролем, т. е. задержку уоллеровской дегенерации поврежденного нерва. Кроме того, в межпозвоночных узлах, спинном и продолговатом мозгу, а также в островках коры головного мозга обнаружены жировые отложения, значительно более выраженные у контрольных собак, чем у подопытных.

Исследования гликогена у подопытной собаки обнаружили большее содержание его в правой икроножной мышце, чем в левой и чем в правой икроножной мышце у контрольного животного. Содержание гликогена в просвете миелиновых поврежденного нерва, в правых межпозвоночных узлах и в спинном мозге оказалось более значительным у подопытного, чем у контрольного животного, а в продолговатом мозге, наоборот, — более значительным у контрольной собаки. Мы обнаружили глыбки гликогена даже в спинномозговом канале у подопытной собаки.

У подопытной собаки, прожившей 6 мес. после операции, отмечалось значительное структурное восстановление поврежденного нерва. Из центрального отрезка его отходят пучки, довольно значительно (хотя и не полностью) невротизированные тонкими и средними нервными волокнами, заполняющие дефект нервного ствола и врастающие в периферический его отрезок, образуя на своем пути 2 невромы: одну у центрального конца и другую у проксимальной части периферического отрезка нерва. Нервные волокна последнего врастают в правую икроножную мышцу, в которой, наряду с нормальными, встречается значительное количество атрофированных мышечных волокон. В этой мышце часто встречаются пучки разного калибра, хорошо регенерированные более тонкими, чем обычно, нервными волокнами,

а также протерминальные аксоны; двигательных нервных окончаний нервно-мышечных веретен мы здесь не обнаружили, чем, по-видимому, объясняется частичная атрофия этой мышцы, но что не помешало хорошей компенсации нарушенных функций и трофики у данного животного.

Через 15 мес. после операции у контрольной собаки обнаружены почти полная атрофия правой икроножной мышцы и замещение ее жировой тканью, у подопытной собаки эти явления были выражены значительно меньше (рис. 1, 2). У контрольной собаки в периферическом отрезке правого седалищного нерва еще встречаются жировые отложения, а у подопытной их нет. В нервных клетках межпозвоночных узлов и спинного мозга у контрольной собаки обнаруживаются большие отложения липофусцина, чем у подопытной. В правой икроножной мышце у подопытной собаки содержание гликогена более значительно, чем у контрольной (рис. 3); кроме того, в этой мышце гликоген чаще встречается в сарколемме, эндо- и перимизии, чем в мышечных волокнах, а в левой икроножной мышце его больше в мышечных волокнах, чем в эндо- и перимизии.

В левых межпозвоночных узлах S_3 больше гликогена, чем в правых, как у подопытной, так и у контрольной собаки, но у первой его здесь больше, чем у второй. В нервных клетках спинного мозга у подопытной собаки гликоген чаще встречается, чем у контрольной, у которой больше поврежденных нервных элементов в спинном мозге, а зерна гликогена встречаются именно в этих элементах (рис. 4). В нервных клетках продолговатого мозга гликоген отмечен лишь у контрольного животного. В мягкой оболочке и в сосудах коры сигмовидных извилин у подопытной собаки гликогена больше, чем у контрольной, кроме того, у первой в левой извилине его больше, чем в правой, а у второй собаки — наоборот.

История вопроса показывает, что эксперименты с гомотрансплантацией нерва чаще были безуспешными, чем успешными, а в случаях успеха последний никогда не был закономерным. Существующее положение объясняется по-видимому, тем, что еще не выяснены условия и механизмы воздействия трансплантата и на организм хозяина, при которых могут быть преодолены основные препятствия, стоящие на пути приживления пересаженного трансплантата. Преодоление этих препятствий может сделать данный процесс управляемым. Эта цель может быть достигнута, как нам кажется, лишь в условиях ведения исследования по этапам. Предварительные результаты первого этапа исследований показывают, что при наших добавочных воздействиях на трансплантат (которые, конечно, сказываются и на организме хозяина) мы имеем частичный успех в отношении его приживления и компенсации нарушенных функций и трофики, причем этот успех зависит от более адекватного, чем в контроле, течения патологического процесса не только на периферии — в зоне трансплантации, но и в вышележащих отделах периферической и центральной нервной системы, т. е. во всем организме.

Показателями такой адекватности течения процесса являются: наличие электровозбудимости в поврежденном нерве, меньшая выраженность трофических расстройств и более близкое к нормальному накопление в различных структурных образованиях организма гликогена и жировых веществ, чем у контрольных животных.

Институт нормальной и патологической
физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
18 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Л. Боровский, Регенерация нерва и трофика, М., 1952. ² А. А. Талантов, Вопр. нейрохирург., 5 (1944). ³ Ф. М. Голуб, Периферический отрезок поврежденного нерва в развитии нервн. дистрофий, 1944. ⁴ Е. А. Скворцов, Сборн. тр. Инст. общ. и эксп. пат. АМН СССР, 1952, стр. 19. ⁵ Л. М. Мирто, Автореферат кандидатской диссертации, М., 1952. ⁶ А. И. Кутубидзе, Автореферат докторской диссертации, Тбилиси, 1952. ⁷ Е. Сальков, А. Васильев, Н. хир. арх., 9, 24 (1935). ⁸ Г. П. Сахаров, О. В. Лебедева, Бюлл. эксп. биол. и мед., 17, 3, 55 (1944). ⁹ М. Ю. Эпштейн, Нов. хир. арх., 6, 4, 449 (1925).

А. С. ГИНЗБУРГ

**МОНОСПЕРМИЯ У ОСЕТРОВЫХ РЫБ ПРИ НОРМАЛЬНОМ
ОПЛОДОТВОРЕНИИ И ПОСЛЕДСТВИЯ ПРОНИКНОВЕНИЯ
В ЯЙЦО СВЕРХЧИСЛЕННЫХ СПЕРМИЕВ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 21 II 1957)

При осеменении икры осетровых рыб сильно разведенной спермой яйца следовательно разделяются на 2, 4, 8 blastomeres, и дальнейшее развитие их в благоприятных условиях идет, как правило, нормально. При осеменении икры мало разведенной спермой нередко наблюдаются нарушения деления с образованием избыточного числа blastomeres. Затем такие яйца развиваются атипично; большая часть из них погибает в период зародышевого или в первые дни личиночного развития, а немногие личинки, достигающие 8—9-дневного возраста, оказываются дефектными⁽¹⁾. Было высказано предположение, что у осетровых рыб, точно так же как и у бесхвостых амфибий⁽⁸⁾, образование избыточного числа blastomeres и последующие нарушения развития являются следствием проникновения в яйцо сверхчисленных спермиев⁽¹⁾. Однако в литературе имеются данные, говорящие против такого предположения: Г. М. Персов многократно находил в яйцах стерляди несколько и даже по многу (до 28) спермиев, из которых один превращался в мужской пронуклеус, тогда как остальные, спустя даже значительное время после осеменения, оставались неизмененными; на основании этих данных автор считает, что осетровым рыбам свойственна физиологическая полиспермия^(4, 6).

Для решения вопроса, является ли оплодотворение у осетровых в норме моно- или полиспермным, было предпринято цитологическое исследование яиц, осемененных в разных условиях. Материал был собран весной 1955 и 1956 гг. в низовье Дона, на рыбоводном пункте Аздорьвода в хуторе Голжино. Икру от самок, созревших в результате инъекции гипофизов, вымывали из полостной жидкости (причем незначительное количество этой жидкости захватывалось вместе с икрой) и добавляли к ней сперму, непосредственно перед тем разведенную водой. В 7 случаях была взята сильно разведенная сперма (1 : 100—1 : 10000) и в 7 других — мало разведенная (1 : 1—1 : 9). Яйца фиксировали через разные сроки после прибавления спермы: либо с коротким интервалом (1—2 мин.) и в течение непродолжительного времени (до 20 мин.), либо с большим интервалом (5—15 мин.) и на протяжении большего времени, вплоть до первых делений дробления. Была использована икра белуги (2 серии), осетра (10 серий) и севрюги (2 серии). Во всех случаях для осеменения икры была взята сперма того же вида. Фиксация производилась смесями Санфеличе, Карнуа, Гелли и Ланга. Анимальную часть яйца срезали бритвой, заливали в парафин и резали серийно (толщина срезов 7 μ). Срезы окрашивали железным гематоксилином по Гей-Гаргейну. Данные, полученные на яйцах разных видов, были сходными. Ниже мы остановимся на результатах изучения 3 серий фиксации икры осетра (*Acipenser güldenstädti colchicus* V. Marti) — см. табл. 1. В первую очередь рассмотрим серию IV 137, где осеменение было произведено спермой высокой концентрации.

Как известно^(2, 3, 5, 7), зрелое яйцо осетровых рыб находится на стадии метафазы второго деления созревания. В яйце через 2 мин. после осеменения,

точно так же как и в яйце, взятом непосредственно из полости тела рыбы мы обнаруживаем метафазу этого деления (рис. 1 А), причем веретено распологается перпендикулярно поверхности или под небольшим углом к ней рядом с четко выраженной воронкой созревания. В верхней части воронки

Т а б л и ц а

Проникновение в яйцо осетра нескольких спермиев и образование избыточного числа бластомеров при дроблении

№ серии	Год, № самки	Разведение спермиев	Число спермиев в 1 мл разведенной спермы	Температура воды в °С	Фиксирующая жидкость	% оплодотворения	Яйца с избыточным числом бластомеров на стадии II деления, в % от оплодотв. яиц	Число яиц, изученных цитологически	Яйца с несколькими мужскими ядерными элементами	
									число	%
IV 131	1956, № 10	1:10 000	$1,58 \cdot 10^5$	15,2—15,4	Карнуа	94,8	2,0	24	0	} 4,1
IV 121	1955, № 30	1:100	$3,00 \cdot 10^7$	22,4	Санфеличе	74,6	2,9	25	2	
IV 137	1956, № 44	1:3	$1,89 \cdot 10^9$	16,1—17,0	Санфеличе	87,4	70,8	27	20	

лежит сильно уплощенное первое полярное тельце. На срезах через микропилярные каналцы (число которых в яйцах осетра варьирует от 3 до 28) мы видим в просветах каналцев много спермиев. Наиболее далеко продвинувшиеся среди них находятся на выходе из каналца — конец головки выдается над обращенной к яйцу поверхностью внутренней желточной оболочки. В нескольких случаях было отмечено, что спермии проникают одинаково глубоко одновременно в 2 или 3 микропилярных каналцах.

Через 5 мин. после осеменения мы обнаруживаем спермии, уже внедрившиеся в яйцо. Цитоплазма в месте проникновения спермия стягивается и образует свободное от желтка скопление, выступающее бугорком над поверхностью кортикального слоя (воспринимающий бугорок — рис. 1 Б). На препаратах одного яйца мы находили от 1 до 3 спермиев. Как правило, в случаях, когда в яйце имелось более одного спермия, они лежали против выходов из разных микропилярных каналцев, на расстоянии в 50—130 м друг от друга; они располагались вблизи от веретена созревания (рис. 1 Б, Г) или на более или менее значительном расстоянии от него. Спермий осетра как и большинства других животных, проникает в цитоплазму целиком вместе с хвостовым отделом. Через 5 мин. после осеменения головка спермия еще сохраняет первоначальную палочковидную форму, с утонченным передним концом. К этому времени в веретене созревания начинается расхождение хромосом к полюсам.

Через 15 мин. после осеменения головка спермия уже преобразована в округлый компактный пронуклеус, интенсивно окрашивающийся гематоксилином. В одном яйце мы находили от 1 до 4 мужских пронуклеусов совершенно сходного строения (рис. 1 В, 2, 3); несколько варьирует лишь глубина погружения пронуклеусов в цитоплазму. Последующее увеличение мужских пронуклеусов в размере, снижение их окрашиваемости и постепенное перемещение в глубь цитоплазмы анимальной области также идет параллельно. Через 60 мин. после осеменения они представляют собой светлые пузырьки с нежной хроматиновой сеточкой. На рис. 1 Г 2—4 даны фотографии 4 таких пронуклеусов, обнаруженных в одном из яиц. Все они имеют сходное строение и размеры (большой диаметр варьирует в пределах от 15,5 до 17,6 м) и погружены на глубину 162—176 м. От поверхности яйца к каждому пронуклеусу отходит конус почти свободной от желточных зерен цитоплазмы, который на срезе, окрашенном железным гематоксилином, имеет вид светлой полосы (сперматический след). Женский пронуклеус (рис. 1 Г, 1)



рис. 1. Микрофотографии срезов яиц осетра (из серии IV 137) через разные сроки после осеменения. $\times 550$. А — 2 мин. Метафаза II деления созревания рядом с воронкой созревания, ад которой располагается I полярное тельце; Б — 5 мин.: 1 — спермий, проникший близ веретена созревания, 2 — второй спермий в цитоплазме того же яйца; В — 5 мин.: 1 — анафаза II деления созревания, 2 — 2 мужских пронуклеуса на одном срезе, — третий мужской пронуклеус в том же яйце; Г — 60 мин.: 1 — женский пронуклеус, 2—4 — четыре мужских пронуклеуса в том же яйце;
 а — анафаза II деления созревания; в.б. — воспринимающий бугорок; в.с. — воронка созревания; м. — метафаза II деления созревания; м.к. — микропилярный канал; п ♀ — женский пронуклеус; п₁ — п₄ — мужские пронуклеусы; п.т. — I полярное тельце; с — спермий; с.с. — сперматический след

своему строению и размерам в это время сходен с мужскими, но он погружен на несколько меньшую глубину (в описываемом случае лежит на расстоянии 132 μ от поверхности яйца). Это различие — результат того, что женский пронуклеус формируется позднее мужского, после завершения этого деления созревания, и позднее начинает перемещаться в глубь яйца. Из общей сложности на стадиях внедрения спермия, формирования и погружения мужского пронуклеуса в описываемой серии мужские ядерные элементы были найдены в 27 яйцах, при этом в 7 случаях имелся только 1 спермий или пронуклеус, в 11 их было по 2, в 6 — по 3 и в 3 — по 4.

Через 90 мин. после осеменения пронуклеусы сближены, в отдельных случаях они соприкасаются. Через 120 мин. мы видим картины слияния пронуклеусов: в одних яйцах 2 или несколько (до 5) пронуклеусов вплотную прилежат друг к другу, в других ядерные оболочки уже растворены, и деления хромосом располагаются между двумя или (при сближении более чем двух пронуклеусов) несколькими centrosомами.

Необходимо отметить, что одновременно с мужскими пронуклеусами мы находили в яйце спермиев неизмененного строения (в отличие от того, что описано для стерляди ⁽⁶⁾) — преобразование внедрившихся в цитоплазму спермиев всегда происходило синхронно.

При первом делении больше половины яиц в этой серии дробилось атипично: анимальная область разделялась сразу на 3 или 4, а в редких случаях на 5—6 бластомеров. При втором делении яйца с избыточным числом бластомеров составляли 70,8% от всех оплодотворенных яиц. Мы видим (табл. 1), что это соответствует частоте случаев обнаружения в яйце более чем одного спермия или мужского пронуклеуса. На срезах атипично дробящихся яиц во всех бластомерах видны ядра, делящиеся синхронно. Причина возникновения данного нарушения очевидна: при осеменении икры мало разведенной спермой во многих случаях в яйцо одновременно проникло по несколько спермиев; все эти спермии преобразовались в мужские пронуклеусы и включились в процесс дробления.

Остановимся кратко на результатах цитологического изучения тех партий икры, где осеменение было произведено сильно разведенной спермой. Из 49 яиц (из серий IV 121 и IV 131), у которых были обнаружены мужские ядерные элементы, в 47 случаях имелся 1 спермий или мужской пронуклеус, только в 2 случаях их было найдено по 2. В этих партиях дробление протекает нормально, яйца с избыточным числом бластомеров встречались в виде редкого исключения (табл. 1).

Таким образом, при искусственном осеменении икры изученных осетровых рыб сильно разведенной спермой в яйцо, как правило, проникает только один спермий. Очевидно, то же происходит и в природных условиях, на нерестилищах, так как выбрасываемая самцом на сильном течении сперма быстро рассеивается водным потоком. Полученные данные приводят нас к выводу, что оплодотворение у осетровых рыб в норме моноспермное. Множественное возникновение спермиев, нередко наблюдающееся в опыте при осеменении икры мало разведенной спермой и встречающееся (в меньшем проценте случаев) при производственном осеменении икры сухим способом, представляет собой патологическую полиспермию, так как оно сопровождается нарушениями дробления и всего последующего развития.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
12 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Гинзбург, ДАН, 92, № 5 (1953). ² Б. Н. Казанский, ДАН, № 6 (1954). ³ В. Н. Мансурова, цит. по кн. Т. А. Детлаф и А. С. Гинзбург, Родышевое развитие осетровых рыб в связи с вопросами их разведения, М., 1954. ⁴ М. Персов, ДАН, 97, № 6 (1954). ⁵ Г. М. Персов, ДАН, 98, № 4 (1954). ⁶ Г. М. Персов, Сборн. Проблемы современной эмбриологии, Л., 1956, стр. 19—28. ⁷ И. Фалеева, ДАН, 91, № 1 (1953). ⁸ A. Brachet, Arch. f. Mikr. Anat., Abt. 2, 96 (1912).

